COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

169520-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-ET-UNIÈME

NOVEMBRE 1965

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 3 NOVEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

MM. **André Lwoff**, **Jacques Monod** et **François Jacob** répondent en ces termes aux félicitations que MM. les **Secrétaires Perpétuels** leur avaient adressées en tant que nouveaux lauréats du Prix Nobel de Médecine :

« Nous tenons à vous remercier pour les chaleureuses félicitations que vous avez bien voulu nous adresser dès l'annonce du Prix Nobel de Physiologie et Médecine pour 1965.

Permettez-nous de saisir cette occasion de vous exprimer à nouveau notre gratitude pour le Prix Charles Léopold Mayer dont nous sommes tous trois fiers d'avoir été les lauréats.

Veuillez agréer, Messieurs les Secrétaires perpétuels, l'assurance de nos sentiments de haute considération. »

L'Académie est informée qu'un **Colloque international** sur **Les Modèles Bioniques des Systèmes Sonars Animaux** aura lieu en septembre 1966 à Frascati (Italie) sous les auspices du Bureau des Sciences Pures de l'O. T. A. N. et de l'Office des Recherches Navales des États-Unis.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Robert Courrier** dépose sur le bureau un Ouvrage de la Collection « Que sais-je » sur l'*Histoire de la Biologie*, par Jean Théodoridès.

M. **Maurice Roy** offre en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé *Mécanique*, I-*Corps rigides*, II-*Milieux continus*. Il s'exprime en ces termes :

A plusieurs reprises, je me suis permis d'attirer l'attention de notre Compagnie sur l'intérêt qui s'attache, en France notamment, à restituer pleinement à la Mécanique son caractère de discipline fondamentale. L'existence de notre Section de Mécanique atteste que la nécessité d'une telle réforme ne concerne pas notre Institution. Par contre, d'une façon générale, elle concerne l'enseignement et la recherche.

Discipline fondamentale, la Mécanique l'est de toute évidence et de plus en plus, en ses branches les plus récentes, pour l'ingénieur parce que celui-ci a vocation de réalisateur et que sa formation doit, en conséquence, associer à la connaissance des bonnes théories de la Mécanique le goût de leur interprétation physique, de l'observation et de la compréhension profonde des phénomènes réels en cause, enfin le sens des approximations inévitables et judicieuses.

Les deux volumes, dont j'ai l'honneur de faire hommage à l'Académie, procèdent de l'enseignement que j'assume depuis 18 ans à l'École Polytechnique. Ils inspirent, est-il besoin de le dire, des idées et conceptions dont je viens de rappeler l'importance et qui, j'ai pu le constater et y contribuer, reçoivent sur le plan international une considération attentive et agissante.

Le premier volume est consacré à la Mécanique des corps rigides, c'est-à-dire à la classique Mécanique dite rationnelle dont on peut constater aujourd'hui que la Cosmonautique renouvelle, pour être maintenant pratiqués par l'Homme, les problèmes de la Mécanique céleste.

Le second volume est consacré à la Mécanique des milieux continus, et amorce ses prolongements de demain.

Certes, il existe déjà un certain nombre d'Ouvrages didactiques de ce genre, dont plusieurs assez récents. Il m'a paru cependant qu'avec les caractères originaux de conception et d'exposition de ces deux volumes nouveaux, leur parution pourrait rendre service non seulement à des étudiants en Sciences et à de futurs ingénieurs, mais aussi à certains enseignants, de même que ces volumes pourraient permettre à des ingénieurs déjà formés de raviver, sinon revitaliser, leur formation antérieure en ce domaine, où l'on constate trop souvent depuis quelque temps les méfaits d'un abus prématuré de l'abstraction et un funeste dédain de la géométrisation.

Avec le bref exposé de Thermodynamique macroscopique paru chez Dunod il y a deux ans dans la même collection qu'il inaugurait, ces deux Ouvrages forment un ensemble voulu cohérent, et que dominent l'Équation fondamentale et le second Principe de la Thermodynamique.

J'ajouterai que, malgré la complexité des sujets que doit aborder et traiter le Mécanicien de demain, ces ouvrages ne font appel ni à un volume considérable ni à un degré très avancé de connaissances mathématiques, afin surtout d'en rendre l'assimilation et l'utilisation accessibles au plus grand nombre possible de lecteurs intéressés.

Le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Œuvres de Lavoisier* Tome VII, fascicule 3, *Préface de* Louis de Broglie, *Correspondance recueillie et annotée*, par René Fric;

2° *Action de l'imidazole sur les premiers métabolites de la thalidomide, Étude de la scission du noyau phtalimide*, par SIMONE CHAMPY-HATEM (Développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus*) ([1]);

3° Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg : *Vegetationskundliche Untersuchungen als Beiträge zur Lösung von Aufgaben der Landeskultur und Wasserwirtschaft.*

4° Id. *Aktuelle Probleme der Inneren Medizin*, par HEINZ KROSCH et WOLFRAM KAISER;

5° Id. *Aktuelle Fragen der Gerichtlichen Medizin*, par MILAN VAMOSI.

([1]) t. 258, 1964, p. 1204-1207, séance du 27 janvier 1964, groupe 6.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur BERTIL LINDBLAD, *Correspondant pour la Section d'Astronomie*, par M. **ANDRÉ LALLEMAND**.

Tous les astronomes et en particulier les astronomes français ont éprouvé beaucoup de tristesse en apprenant la mort du Professeur **BERTIL LINDBLAD**, Membre Correspondant de notre Académie, survenue le 25 juin, à Stockholm.

Le professeur Lindblad est né le 26 novembre 1895 à Örebro en Suède. Il fit ses études à l'Université d'Upsala où il reçut le grade de docteur en 1920. Sa thèse constituait une importante contribution à l'étude de l'équilibre radiatif. De nombreux séjours aux États-Unis ont marqué sa carrière, il séjourna notamment aux observatoires du Mont Wilson et Lick.

Rentré en Suède, il fut nommé Astronome de l'Académie royale des Sciences de Stockholm puis, Directeur de l'Observatoire de Stockholm dont il dirigea la construction à Saltsjöbaden.

Lindblad s'est intéressé, dès ses premiers travaux, au grand problème de la détermination des distances des étoiles. Il étudie un effet de luminosité sur les étoiles rouges qu'il attribue aux bandes du cyanogène et propose alors une nouvelle méthode de classification stellaire en fonction du type spectral et de la classe de luminosité : c'est le critère de Lindblad du cyanogène qui se manifeste par un raccourcissement apparent des spectres peu dispersés provoqué par un renforcement des bandes d'absorption ultraviolette du cyanogène. Il étend son critère aux étoiles chaudes par des mesures effectuées au voisinage des raies de l'hydrogène. Les critères

de Lindblad permettent d'utiliser des spectres à faible dispersion et sont donc utilisables pour les étoiles faibles; il a lui-même mis en œuvre un réseau objectif formé de fils et placé devant l'astrographe de l'Observatoire d'Upsala.

La détermination de la distance des étoiles n'est pas son unique préoccupation, il s'intéresse à leur mouvement et avec une œuvre de théoricien et d'observateur, son nom restera attaché à la découverte fondamentale de la rotation galactique. Dès 1925, il donne une interprétation théorique du courant asymétrique de Strömberg. Il propose un modèle dans lequel il introduit la notion de sous-système. Cette notion sera reprise plus tard par les Soviétiques qui en montrent la signification physique. Il introduit en même temps la rotation galactique. A cette époque, J. H. Oort, Membre Associé de notre Académie, abordait d'une autre manière cet important problème de la rotation de la Galaxie. Les noms : Lindblad et Oort seront étroitement associés dans les premiers travaux sur les mouvements à grande échelle dans la Galaxie.

Lindblad, ce théoricien, qui s'attachait à résoudre les problèmes difficiles a consacré un grand nombre de mémoires et d'articles à l'élaboration de la théorie dynamique d'une galaxie stationnaire. Il ne craint pas d'aborder les problèmes sous leurs aspects les plus variés : soit du point de vue de l'hydrodynamique en considérant les mouvements moyens, soit du point de vue de la mécanique céleste et de la mécanique statistique en considérant les orbites individuelles décrites par les étoiles. On doit à Lindblad la première théorie de ces orbites; cette théorie a été à la base de l'interprétation du mouvement de dissociation des groupes d'étoiles jeunes et ces interprétations ont été l'origine de nombreux travaux tant en France qu'à l'étranger.

Les cas d'instabilité des orbites quasi circulaires dans les systèmes d'étoiles conduisit Lindblad à faire la théorie de la structure spirale des galaxies. Il considéra les effets dus aux anomalies possibles dans la distribution des masses à l'intérieur des systèmes stellaires. Il aborda ainsi le problème complexe de la formation des anneaux, des barres et des bras qu'on observe dans les galaxies.

Mais ce théoricien était aussi un observateur; il a entrepris de confronter lui-même ses résultats théoriques avec ses propres observations, il se consacra à l'étude photométrique et colorimétrique de plusieurs galaxies accomplissant également dans ce domaine un rôle de pionnier.

Les derniers travaux de Lindblad portent sur la dissolution des nuages d'étoiles le long d'orbites qui ne sont pas circulaires : les orbites de dispersion. Associées aux nouvelles connaissances sur l'évolution stellaire, les conceptions de Lindblad permettent d'aborder sous un jour nouveau le problème de la structure spirale.

La structure et l'évolution des galaxies posent encore des problèmes qui sont loin d'être résolus mais, Lindblad aura eu le mérite d'approcher

les difficultés par des voies originales et son œuvre continuera à susciter de nouveaux travaux.

Il avait, parmi les astronomes français beaucoup d'amis et un petit nombre d'entre eux ont eu le privilège de séjourner auprès de lui assez longtemps pour bénéficier de son enseignement.

Il se trouve ainsi en France, pays qu'il aimait tout particulièrement, des astronomes qui participeront à la continuation de son œuvre.

Cette œuvre fut reconnue dans le monde entier. Il recevait en 1948 la plus haute récompense de la Royal Astronomical Society : la Médaille d'Or, notre Académie lui décernait en 1938 la Médaille Janssen; il fut élu Membre Correspondant en 1949.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **André Cailleux**, rend compte du 7[e] **Congrès international de l'I. N. Q. U. A.** qui a eu lieu à Boulder (Colorado), U. S. A. du 29 août au 4 septembre 1965 et où l'Académie l'avait délégué.

Désigné par l'Académie des Sciences, comme Membre de la délégation française au 7[e] Congrès de l'I. N. Q. U. A., j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie un bref compte rendu de ma mission.

Le Congrès a été suivant l'usage, précédé et suivi de conférences et de colloques spécialisés sur le terrain. Sauf les réserves ci-dessous, il a eu un grand succès. Le nombre des participants présents a été de 800.

Sur la proposition de M. Dresch, porte-parole de la délégation française, la France a été choisie, à une très forte majorité, comme siège du prochain Congrès (1969).

Un nouveau Comité exécutif a été élu. Le Président (1965-1969) est M. Gérald Richmond (U. S. A.) et le futur Président (1969-1973) est M. Godwin (Grande-Bretagne) qui n'assistait pas au Congrès. Le signataire de ce compte rendu fait partie de ce Comité à titre de Président sortant. Ce comité a reçu mission de mettre au point les Statuts. Il devra aussi préparer l'adhésion de l'I. N. Q. U. A. à une ou plusieurs Unions internationales adhérant à l'I. C. S. U., ou autres. Le caractère interdisciplinaire de l'I. N. Q. U. A. a été unanimement souligné et d'ailleurs attesté jusqu'à l'évidence par la variété des communications et des interventions. Le Congrès a eu une haute tenue et un niveau élevé.

Toutefois, alors que les Polonais, qui avaient organisée le précédent Congrès, ont eu à cœur d'assurer la publication des communications *in extenso*, les Américains U. S. A. ont annoncé qu'ils se limiteront aux seuls résumés.

Contrairement à l'usage des précédents Congrès, la traduction simultanée n'a pas été assurée. Les délégués français et ceux de plusieurs autres pays (dont un russe) ont présenté leurs communications en français, parfois avec traduction anglaise, surtout quand il y avait une large illustration (diapositives ou dessins au tableau). Deux variantes sont possibles : ou bien l'auteur énonce l'explication de la figure en français, puis en anglais, ou bien l'énoncé anglais est donné par un de ses collègues qui l'assiste. Ces deux variantes ont bénéficié d'un égal et très grand succès.

Au banquet de clôture a été souligné la nécessité de conserver à l'I. N. Q. U. A. son caractère multilingue, traditionnel.

Il est à souhaiter que le prochain Congrès de l'I. N. Q. U. A., qui doit se tenir en France en 1969, maintienne ce caractère, et aussi bien entendu que son futur Comité reçoive les moyens nécessaires pour assurer une réussite au moins égale à celle des Congrès antérieurs, et qui fasse honneur à notre pays.

La séance est levée à 16 h 15 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Principaux résultats fournis par les annihilations antiproton-proton au repos ou à faible énergie.* Note (*) de M. **Louis Leprince-Ringuet**, Membre de l'Académie.

Cette Note présente l'ensemble des principaux résultats relatifs aux résonances observées dans les annihilations antiproton-proton soit à l'arrêt, soit à basse énergie, lorsque ces annihilations ont lieu avec émission de deux mésons lourds K et $\bar{K}$, en plus d'un nombre variable de mésons π.

Ces annihilations ont été observées au moyen de la chambre à bulles à hydrogène liquide de 80 cm construite par le département « Saturne » du Centre d'Études Nucléaires de Saclay. La chambre a été placée dans divers faisceaux, pratiquement purs, d'antiprotons ayant une impulsion maximale de l'ordre de 1 GeV/c provenant d'une cible de matériau léger placée dans la chambre à vide du synchrotron à protons du Centre Européen de la Recherche Nucléaire (C. E. R. N.).

Les résultats sont relatifs aux deux ensembles d'expérience, en vol et à l'arrêt, ayant fourni au total :

— 1 400 000 antiprotons d'énergie telle qu'ils s'arrêtaient au milieu de la chambre (après perte d'énergie par excitation et ionisation des atomes du milieu);

— 3 600 000 antiprotons d'impulsion égale à 1,2 GeV/c dont 600 000 se sont annihilés en vol.

Les annihilations à l'arrêt sont fort intéressantes parce que le système du laboratoire est aussi celui du centre de masse de l'interaction et parce que le processus de capture nucléaire de l'antiproton par un proton du milieu a lieu, avec plus de 95 % de probabilité, dans un état de moment cinétique orbital déterminé (état S), renseignement très utile pour l'analyse de l'état final. Rappelons que ce phénomène prévu théoriquement a pu être vérifié précisément dans cette expérience par l'étude des annihilations en deux corps $K_1^0\,K_1^0$ et $K_1^0\,K_2^0$.

L'intérêt des annihilations en vol à faible énergie est de fournir un peu plus d'espace de phase dans le système du centre de masse de l'annihilation sans toutefois que soient ouvertes les nombreuses autres voies observées à haute énergie ($\Lambda\bar{\Lambda}$, $\Sigma\bar{\Sigma}$, etc.).

Citons d'abord pour mémoire quelques-uns des résultats les plus importants que ces expériences ont permis d'obtenir concernant les propriétés des résonances déjà connues.

On a pu montrer pour la première fois que le spin du K^* n'est pas nul, comme le suggéraient les résultats américains.

On a donné, en même temps qu'un groupe américain, la première détermination précise de la largeur de ω^0.

Mais il faut rappeler surtout que ces expériences ont permis de mettre en évidence trois nouvelles résonances :

1° L'analyse des annihilations à l'arrêt en $K\overline{K}3\pi$ a permis de mettre en évidence le *méson* E^0 dont la masse est (1410 ± 10) MeV, la largeur (70 ± 10) MeV, et qui se désintègre en $K\overline{K}\pi$, en $K\overline{K}^*$ ou $K^*\overline{K}$, et peut-être en $(K\overline{K})\pi$, point sur lequel nous allons revenir.

Ce méson a été retrouvé depuis par plusieurs groupes de physiciens américains et européens (dans une expérience semblable et dans d'autres expériences).

2° L'analyse des annihilations en vol à 1,2 GeV/c en $K\overline{K}3\pi$ et $K\overline{K}4\pi$ en particulier en $K\overline{K}\pi\rho$ et $K\overline{K}\pi\omega$ a permis de mettre en évidence, en même temps qu'un groupe américain dans une tout autre expérience, le méson D^0 dont la masse est (1290 ± 8) MeV, la largeur (30 ± 10) MeV, et qui se désintègre en $K\overline{K}\pi$ également.

3° L'analyse des annihilations à l'arrêt en $K\overline{K}2\pi$ a mis en évidence un phénomène qui a tous les aspects d'une résonance $(K\pi\pi)$ aux environs de 1215 MeV, et qui a reçu le nom de C^0. Ce phénomène, que les physiciens américains ont également observé depuis lors, n'est peut-être pas une vraie résonance, car on ne l'observe pas en mode chargé. La poursuite de l'étude des annihilations en 4 corps, en particulier des annihilations en $K^+K^-\pi^+\pi^-$, difficiles à extraire des très nombreuses annihilations en $\pi^+\pi^-\pi^+\pi^-$, devrait apporter des précisions à ce sujet.

Cela étant, l'analyse récente des annihilations à l'arrêt en $K\overline{K}\pi$ semble indiquer que le système chargé $K\overline{K}$ (c'est-à-dire les systèmes $K^0_1K^\pm$) présente une résonance au voisinage du seuil — aux environs de 1000 MeV — qui n'a encore été observée par aucun autre laboratoire.

Les résultats que je viens de rappeler et de présenter sont le fruit d'une collaboration comprenant au départ un groupe de physiciens du laboratoire de physique nucléaire du collège de France et un groupe de physiciens du C. E. R. N., auxquels se sont joints plus récemment un groupe de physiciens du laboratoire Joliot-Curie (Institut du Radium) et un groupe de physiciens de l'Université de Liverpool. Les faisceaux d'antiprotons lents ont été l'apanage des laboratoires européens associés au synchrotron du C. E. R. N. entre 1961 et 1963. Depuis cette époque des faisceaux analogues ont été obtenus et utilisés à Brookhaven.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) R. ARMENTEROS et coll., *Study of the* K^* *resonance in* $(p\overline{p})$ *annihilations at rest* (*Proceedings of the* 1962 *International conference on high energy physics at C. E. R. N.*, p. 295).

(2) Ch. d'Andlau et coll., *Comptes rendus*, 253, 1963, p. 1279.

(3) R. Armenteros et coll., *Evidence for a* ($K_1^0 K^{\pm} \pi^{\mp}$) *resonance near* 1410 MeV *in* $p + \bar{p} \to K\bar{K}\,3\pi$ *annihilations at rest and study of the* $\bar{p}p \to K\bar{K}\pi$ *annihilations at rest* (*Proceedings of the Sienna international conference on elementary particles*, 1, 1963, p. 287).

(4) R. Armenteros et coll., *Mass and width of the* ω^0 *meson and branching ratios* ($\omega \to$ *neutrals*)/($\omega \to \pi^+\pi^-\pi^0$ *or* γ), ($\omega \to 2\pi$)/($\omega \to \pi^+\pi^-\pi^0$ *or* γ), (*Proceedings of the Sienna international conference on elementary particles*, 1, 1963, p. 296).

(5) R. Armenteros et coll., *Phys. Lett.*, 9, 1964, p. 207.

(6) R. Armenteros et coll., *Study of a* ($K\bar{K}\pi$) *enhancement in* $K\bar{K}\,3\pi$ *annihilations of antiprotons at rest* (*Proceedings of the Dubna international conference on high energy physics*, in press, 1964).

(7) Ch. d'Andlau et coll., *Phys. Lett.*, 17, 1965, p. 347.

(*Collège de France, Institut du Radium, Paris,*
Université de Liverpool, Liverpool et *C. E. R. N., Genève.*)

ALGÈBRE. — *Indice d'une forme quadratique définie sur un module projectif de rang fini sur un anneau de Dedekind.* Note (*) de M. **Maurice Flamant**, présentée par M. René Garnier.

Étant donnée une forme quadratique non dégénérée au sens de Klingenberg [1], définie sur un module projectif de rang fini sur un anneau de Dedekind, nous montrons qu'il est possible d'étendre pour cette forme la notion d'indice déjà définie dans le cas où l'anneau de base est un corps ou un anneau local [1].

Soient A un anneau intègre dans leqùel 2 est inversible et M un A-module. S étant une partie multiplicative de A nous noterons i_M^S l'application canonique $m \to 1 \otimes m$ de M dans $S^{-1}M$; N étant un sous-module de M l'image réciproque $\varphi(S^{-1}N)$ de $S^{-1}N$ par i_M^S est appelée saturé de N dans M pour S. Un sous-module de M saturé dans M pour l'idéal nul sera dit saturé. T étant une forme quadratique définie sur M, B la forme bilinéaire symétrique associée nous noterons :

$U^\perp$ l'orthogonal d'un sous-module U de M;

$U \perp V$ la somme directe orthogonale de deux sous-modules U et V de M;

d_B l'application linéaire de M dans son dual associée à B.

Nous dirons que B est *non dégénérée* si d_B est un isomorphisme de M sur son dual.

Nous appellerons « sous-espace » U de M tout sous-module de M ayant les propriétés suivantes :

U est un facteur direct dans M;

$U \cap U^\perp$ est un facteur direct dans M;

Un sous-espace U de M sera dit isotrope si $\operatorname{Ker} d_{B_U} = U \cap U^\perp \neq 0$ et totalement isotrope si $\operatorname{Ker} d_{B_U} = U$;

Un sous espace U de M sera dit non isotrope si $\operatorname{Ker} d_{B_U} = 0$ et fortement non isotrope si de plus d_{B_U} est un isomorphisme de U sur son dual. Il est facile de voir qu'un sous-espace non isotrope n'est pas nécessairement fortement non isotrope.

Lemme 1. — *Si* A *est un anneau de Dedekind,* M *un* A-*module projectif de type fini, les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(1) N *est un facteur direct;*

(2) N *est saturé.*

Lemme 2. — *Soient* A *un anneau intègre,* M *un* A-*module projectif de type fini,* B *une forme bilinéaire symétrique non dégénérée définie sur* M. *Soit* N *un sous-module saturé de* M. *Alors :*

(1) $N^\perp$ *est saturé;*

(2) $N^{\perp\perp} = N$.

Proposition 1. — *Soient* A *un anneau intègre,* M *un* A-*module projectif de rang n,* U *un sous-espace de* M. *Alors :*

(1) *rang* U + *rang* $U^\perp = n$;

(2) $U^{\perp\perp} = U$, $U^\perp$ *est un sous-espace de* M;

(3) $U \cap U^\perp = \operatorname{Ker} d_{B,U} = \operatorname{Ker} d_{B,U^\perp}$; $U \cap U^\perp$ *est totalement isotrope*;

(4) *soit* W *un supplémentaire de* $U \cap U^\perp$ *dans* U, W *est un sous-espace non isotrope et* $U = (U \cap U^\perp) \perp W$.

Proposition 2. — *Soient* A *un anneau intègre,* M *un* A-*module projectif de rang n,* U *un sous-espace de* M; *les propositions suivantes sont équivalentes :*

(1) U *est fortement non isotrope*;

(2) $U^\perp$ *est fortement non isotrope*;

(3) $M = U \perp U^\perp$.

Si A est un anneau de Dedekind et M un A-module projectif de type fini, le lemme 1 permet de montrer l'équivalence entre les notions de sous-espace et de facteur direct.

Proposition 3. — *Soient* A *un anneau de Dedekind,* M *un* A-*module projectif de rang n et* B *une forme bilinéaire symétrique non dégénérée définie sur* M. *Les facteurs directs totalement isotropes maximaux de* M *ont le même rang et ce rang est égal à l'indice commun des formes bilinéaires* B_p *obtenues à partir de* B *par localisation relativement aux idéaux premiers de* A.

La démonstration de cette proposition s'appuie sur le lemme 1, sur les propriétés classiques des anneaux et modules de fractions [2] et sur le fait que tout sous-module de M est projectif.

Soient x et y deux vecteurs isotropes tels que $B(x, y) = 1$; nous dirons que x et y constituent un couple hyperbolique.

Proposition 4. — *Soient* A *un anneau de Dedekind et* M *un* A-*module projectif de type fini. Tout couple hyperbolique engendre un facteur direct libre et de rang 2 fortement non isotrope. Un tel sous-module sera appelé un plan hyperbolique.*

Proposition 5. — *Soient* A *un anneau de Dedekind,* M *un* A-*module projectif de type fini et* P *un facteur direct libre de rang 2 fortement non isotrope. Si x est un vecteur isotrope de* P *tel que* P/Ax *soit libre, alors il existe un vecteur isotrope y de* P *tel que* $B(x, y) = 1$; *de plus, x et y constituent une base de* P.

Proposition 6. — *Soient* A *un anneau principal,* M *un* A-*module libre de rayon n,* U *un facteur direct de* M.

Posons $U = (U \cap U^\perp) \perp W$ et soit $N_1, N_2, \ldots, N_r$ une base de $U \cap U^\perp$. Il existe alors dans M des vecteurs $M_1, M_2, \ldots, M_r$ tels que :

(1) chaque couple N_i, M_i est un couple hyperbolique;

(2) les plans hyperboliques $P_i = \langle N_i, M_i \rangle$ sont deux à deux orthogonaux et chacun d'eux est orthogonal à W;

(3) $\overline{U} = P_1 \perp P_2 \perp \ldots \perp P_r$ est un sous-espace fortement non isotrope;

(4) si σ est une isométrie de U dans M, σ peut être prolongée en une isométrie de $\overline{U} \perp W$ dans M.

PROPOSITION 7. — *Soient* A *un anneau principal,* M *un* A-*module libre de rang n et* B *une forme bilinéaire symétrique non dégénérée définie sur* M *et d'indice r. Soit* N *un facteur direct totalement isotrope maximal de* M, *il existe alors un autre facteur direct* P *totalement isotrope maximal tel que* $M = (N \oplus P) \perp W$, *où* W *est un facteur direct fortement non isotrope et tel que* $\operatorname{ind} B \mid W = 0$.

PROPOSITION 8. — *Soient* A *un anneau principal et* M *un* A-*module libre de rang n. Pour qu'une forme quadratique* T *non dégénérée définie sur* M *soit neutre, il faut et il suffit que* T_p *soit neutre, p désignant un idéal premier quelconque de* A.

PROPOSITION 9. — *Soient* A *un anneau local ou principal,* M *un* A-*module libre de rang* $n = 2r$ *et* T *une forme quadratique neutre défini sur* M. *Alors l'algèbre de Clifford* C(T) *est isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un* A-*module libre de rang* 2^r. *De plus,* $C^+(T)$ *est composée directe de deux idéaux isomorphes à l'algèbre des endomorphismes d'un* A-*module libre de rang* 2^{r-1}.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) W. KLINGENBERG, *Amer. J. Math.*, 83, 1961, p. 281-320.

(2) BOURBAKI, *Algèbre commutative*, chap. II, § 2, n° 4.

(*Centre d'Études mathématiques,*
B. P. 3855, *Beyrouth, Liban.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la convergence de la série de Neumann relative à une équation de Fredholm.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soit l'équation de Fredholm, de fonction inconnue $y(x)$,

$$y(x) - \lambda \int_a^b K(x, t)\, y(t)\, dt = f(x) \qquad (a < b), \tag{1}$$

$K(x, t)$ étant continue dans le pavé $a \leq x \leq b$, $a \leq t \leq b$ et également $f(x)$ sur le compact $[a, b]$.

On sait qu'on peut obtenir une solution de (1) de la forme

$$y(x) = y_0(x) + \lambda y_2(x) + \ldots + \lambda^n y_n(x) + \ldots,$$

les fonctions $y_n(x)$ se déterminant de proche en proche à partir des relations

$$y_0(x) = f(x)$$
$$y_1(x) = \int_a^b K(x, t)\, f(t)\, dt,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$y_n(x) = \int_a^b K(x, t)\, y_{n-1}(t)\, dt,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

et que, sous les hypothèses faites, le développement converge si

$$|\lambda| < \frac{1}{(b-a)M} = m,$$

où M est le maximum de $|K(x, t)|$ dans le champ où elle est continue.

Nous allons voir qu'une borne supérieure de $|\lambda|$ peut s'écrire

$$m' = \left\{ \int_a^b dx \left[\int_a^b |K(x, t)|^p\, dt \right]^{\frac{q}{p}} \right\}^{-\frac{1}{q}}$$

avec $p, q > 1$ et

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$$

et que de plus

$$m' \geq m.$$

Par l'inégalité de Hölder, on obtient

$$|y_1(x)| \leq \left[\int_a^b |K(x, t)|^p\, dt \right]^{\frac{1}{p}} \left[\int_a^b |f(t)|^q\, dt \right]^{\frac{1}{q}},$$

$$|y_2(x)| \leq \left[\int_a^b |K(x, t)|^p\, dt \right]^{\frac{1}{p}} \left[\int_a^b |y_1(t)|^q\, dt \right]^{\frac{1}{q}}.$$

De la première écriture, on tire

$$\int_a^b |y_1(x)|^q\, dx \leq \int_a^b dx \left[\int_a^b |K(x, t)|^p\, dt \right]^{\frac{q}{p}} \int_a^b |f(t)|^q\, dt = KF,$$

en posant

$$K = \int_a^b dx \left[\int_a^b |K(x, t)|^p \, dt \right]^{\frac{q}{p}}, \qquad F = \int_a^b |f(t)|^q \, dt.$$

Dans ces conditions, on a

$$|y_2(x)| \leq \left[\int_a^b |K(x, t)|^p \, dt \right]^{\frac{1}{q}} K^{\frac{1}{q}} F^{\frac{1}{q}}.$$

De même, on peut écrire

$$|y_3(x)| \leq \left[\int_a^b |K(x, t)|^p \, dt \right]^{\frac{1}{q}} \left[\int_a^b |y_2(t)|^q \, dt \right]^{\frac{1}{q}};$$

mais

$$\int_a^q y_2(x)|^q \, dx \leq K F \int_a^b dx \left[\int_a^b |K(x, t)|^p \, dt \right]^{\frac{q}{p}} = K^2 F,$$

donc

$$|y_3(x)| \leq K^{\frac{2}{q}} F^{\frac{1}{q}} \left[\int_a^b |K(x, t)|^p \, dt \right]^{\frac{1}{p}}.$$

Par récurrence, on établit sans difficulté, que

$$|y_n(x)| \leq K^{\frac{n-1}{q}} F^{\frac{1}{q}} \left[\int_a^b |K(x, t)|^p \, dt \right]^{\frac{1}{p}}.$$

Dans ces conditions

$$|\lambda^n y_n(x)| \leq |\lambda|^n K^{\frac{n-1}{q}} F^{\frac{1}{q}} \left[\int_a^q |K(x, t)|^p \, dt \right]^{\frac{1}{p}} = v_n.$$

et la série $\{v_n\}$ converge lorsque

$$|\lambda| < K^{-\frac{1}{q}} = \left\{ \int_a^b dx \left[\int_a^b |K(x, t)|^p dt \right]^{\frac{q}{p}} \right\}^{-\frac{1}{q}} = m'.$$

La propriété est donc établie.

Comme

$$\int_a^b dx \left[\int_a^b |K(x, t)|^p \, dt \right]^{\frac{q}{p}} \leq M^q (b + a)^{\frac{q}{p}+1} = M^q (b - a)^q,$$

on a

$$\left\{ \int_a^q dx \left[\int_a^b |K(x, t)|^p \, dt \right]^{\frac{p}{q}} \right\}^{\frac{1}{q}} \leq M(b - a);$$

il apparaît bien que

$$m' \geq m.$$

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(80, *rue Spontini, Paris*, 16e).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur certaines applications de la notion de suite quasi positive par rapport à une* D-*suite*. Note (*) de M. **Maurice Blambert**, présentée par M. Paul Montel.

On considère l'élément dirichlétien,

$$\{f\} : \sum_{n=1}^{\infty} a_n \exp(-s\lambda_n) \qquad \text{avec} \quad s = \sigma + i\tau, \quad \sigma \text{ et } \tau \in \mathbf{R},$$

où la suite (a_n) des coefficients de $\{f\}$ est une suite de constantes complexe, et la suite des exposants (λ_n) de $\{f\}$ est une D-suite (suite positive, strictement croissante et non bornée). On suppose que l'abscisse de convergence simple de $\{f\}$, qu'on note σ_c^f, est finie (pour éviter d'inutiles complications d'écriture, on pose $\sigma_c^f = 0$). On précise que, sous le vocable « étoile rectiligne de Riesz de l'élément $\{f\}$ », il sera toujours question de l'étoile rectiligne de Riesz du prolongement analytique de l'application

$$\forall s \in \{\mathbf{C} \mid \mathcal{R}s = \sigma > 0, \tau \in \mathbf{R}\} : \quad s \to f(s),$$

$f(s)$ étant la valeur en s de $\{f\}$, prolongement effectué parallèlement à l'axe réel à partir de tout point de l'ouvert maximal de convergence simple de $\{f\}$.

On considère l'élément dirichlétien,

$$\{f_{s_0}^*\} : \sum_{n=1}^{\infty} a_n \exp(-s_0\lambda_n) \exp(-s\lambda_n^*), \qquad \text{avec} \quad \forall n \in \mathbf{N}_+ : \quad \lambda_n^* = \log \lambda_n,$$

et l'on désigne par $\mathcal{F}^*$ la famille suivante des applications $f_{s_0}^*$ de $\mathbf{C}$ dans $\mathbf{C}$, indexées par s_0 dans $\mathbf{R}_+$ (ensemble des réels strictement positifs),

$$\forall s_0 \in \mathbf{R}_+ : \quad s \to f_{s_0}^*(s),$$

où, $\forall s \in \mathbf{C}$, $f_{s_0}^*(s)$ est la valeur en s de l'élément $\{f_{s_0}^*\}$; l'application $f_{s_0}^*$ est une fonction analytique entière dans $\mathbf{C}$. On convient de dire que l'élément $\{f\}$ est le « germe algorithmique » de la famille $\mathcal{F}^*$ (avec la condition antérieure, $\sigma_c^f = 0$).

On suppose $\lambda_1 > 1$; cette condition est purement technique.

On pose, pour σ arbitrairement fixé dans $\mathbf{R}$,

$$M(\sigma) = \operatorname{Sup} |f_{s_0}^*(s')|, \qquad s' \in \{\mathbf{C} \mid \sigma' \geq \sigma, \tau' \in \mathbf{R}\},$$

et l'on considère la famille des sous-ensembles stricts de $\mathbf{R}$ suivants, indexés par σ dans $\mathbf{R}$,

$$\forall \sigma \in \mathbf{R} : \quad \{\sigma' \in \mathbf{R} \mid M(\sigma') < |f_{s_0}^*(\sigma)|\}.$$

Si l'ensemble d'indice σ est non vide, on désigne par α_σ son infimum; sinon, on pose $\alpha_\sigma = +\infty$. Je conviens de dire que *la suite* (a_n) *de l'élément* $\{f\}$ *est quasi positive par rapport à la suite* (λ_n) *au point* $s_0 > 0$ si,

$$\exists \sigma_1 \in \mathbf{R} \cup \{+\infty\} \quad \text{et} \quad \exists \theta_0 \in \mathbf{R}^+ \cup \{0\} : \quad \operatorname{Sup}(\alpha_\sigma - \sigma) = \theta_0, \quad \sigma \in \{\mathbf{R} \mid \sigma < \sigma_1\}.$$

On peut énoncer :

Proposition 1. — *Sous les conditions suivantes relatives à l'élément dirichlétien* $\{f\}$, *avec* $\sigma_c^f = 0$:

1° *la* D-*suite des exposants de* $\{f\}$, (λ_n), *est à densité supérieure finie;*

2° *il existe* $s_0 > 0$ *tel que la suite* (a_n) *des coefficients de* $\{f\}$ *est quasi positive par rapport à* (λ_n) *au point* s_0,

alors le point $s = 0$ *appartient à la frontière de l'étoile rectiligne de Riesz de l'élément* $\{f\}$.

On va énoncer une proposition contenant une condition sur (λ_n) plus faible que la condition $D^* < +\infty$. Pour cela, soit $x \in \mathbf{R}_+$, et l'on désigne par $n[x]$ le minimum du sous-ensemble de $\mathbf{N}_+$ suivant, $\{n \in \mathbf{N}_+ \mid \lambda_n \geqq [x]\}$, et par $n(x)$, $\forall x > \lambda_1$, le maximum du sous-ensemble strict de $\mathbf{N}_+$ suivant, $\{n \in \mathbf{N}_+ \mid \lambda_n < x\}$, et l'on pose, $\forall x \in]0, \lambda_1] : n(x) = 0$. ($[x]$ représente, comme il est usuel, le plus grand des entiers au plus égaux à x). On désigne par $\mathbf{R}_\lambda$ le sous-ensemble maximal de $\mathbf{R}_+$ dont chaque point x vérifie la condition : $n(x) \geqq n[x]$.

On pose

$$\Delta = \limsup [n(x) - n[x] + 1]^{1/x}, \qquad \mathbf{R}_\lambda \ni x \uparrow +\infty.$$

Il est trivial que $\Delta \geqq 1$. Ce nombre Δ est appelé « le coefficient de localisation de la D-suite (λ_n) ». La technique utilisée pour la démonstration de la proposition 1 permet de prouver :

Proposition 2. — *Sous la condition* (2) *de* P. 1 *relative à l'élément dirichlétien* $\{f\}$, *avec* $\sigma_c^f = 0$, *l'étoile rectiligne de Riesz de* $\{f\}$ *ne peut pas contenir un disque ouvert, de centre* s_0, *dont le rayon est supérieur à* $s_0 \Delta^{1/s_0}$. (L'assertion est évidemment triviale si Δ n'est pas fini).

Remarque 1. — Si (λ_n) est quasi régulière, j'entends par là si $\operatorname{Inf}(\lambda_{n+1} - \lambda_n) > 0$, $n \in \mathbf{N}_+$, ou si, plus généralement, (λ_n) est à densité supérieure $D^* < +\infty$, alors $\Delta = 1$.

Remarque 2. — Si $\{f\}$ est un élément de Dirichlet ordinaire $[(\lambda_n)$ se réduisant, à certains termes près en nombre fini, à la suite $(\log n)]$, alors $\Delta = e$.

On établit facilement ces deux derniers résultats en utilisant un algorithme donné par Kojima pour la détermination de l'abscisse de convergence de l'élément,

$$\{\theta\} : \quad \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-s\lambda_n).$$

Avec une adaptation convenable, la méthode utilisée pour la démonstration des deux propositions antérieures permet de prouver aussi :

PROPOSITION 3. — *Pour que le point* $s = 0$ *appartienne à la frontière de l'étoile rectiligne de Riesz de* $\{f\}$, *avec* $\sigma_\Lambda^f = 0$, *il suffit, sous la condition* (2) *de* P.1, *qu'il existe une constante strictement positive* k *telle que :*

$$\liminf |a_n| \lambda_n^k > 0, \qquad n \uparrow +\infty.$$

On peut énoncer une proposition contenant une condition plus faible que la condition de « quasi-positivité » de (a_n). Pour cela, on suppose qu'il existe $\sigma_1 \in \mathbf{R}$ tel que $\alpha_\sigma \in \mathbf{R}$, $\forall \sigma \in \{\mathbf{R} \mid \sigma \leqq \sigma_1\}$. Dans ce cas, on pose

$$\forall \sigma \in \{\mathbf{R} \mid \sigma \leqq \sigma_1\} : \quad \theta_\sigma = \operatorname{Sup}(\alpha_{\sigma'} - \sigma'), \quad \sigma' \in [\sigma, \sigma_1],$$

et

$$\nu = \lim \operatorname{Sup} \{ (\theta_\sigma/\sigma) \log(\sigma/s_0) \}, \qquad \sigma (> -\sigma_1) \uparrow +\infty.$$

On convient d'appeler ce nombre ν, le « *coefficient de self-adhérence, dans la direction* $\operatorname{Arg} s = \pi$, *de la fonction entière* $f_{s_0}^* \in \mathcal{F}^*$.

On énonce :

PROPOSITION 4. — *Sous la condition suivante relative à l'élément dirichlétien* $\{f\}$, *avec* $\sigma_\Lambda^f = 0$, *il existe un point* $s_0 > 0$ *tel que la fonction entière* $f_{s_0}^*$ *admet un coefficient de self-adhérence* (dans la direction $\operatorname{Arg} s = \pi$) ν *fini, alors l'étoile rectiligne de Riesz de* $\{f\}$ *ne peut pas contenir un disque ouvert, de centre* s_0 *et de rayon supérieur à* $s_0 \exp \nu \Delta^{1/s_0}$ (si ν ou Δ, ou ces deux nombres à la fois, ne sont pas finis, l'assertion est triviale).

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(*Institut Fourier, Place du Doyen-Gosse, Grenoble, Isère.*)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Algorithme de détermination des meilleures approximations polynomiales et rationnelles au sens de Tchebichef d'une fonction bornée définie sur un ensemble discret de points.* Note (*) de MM. **Joanny Gouvernet** et **Pierre-Marie Marsili**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs présentent un algorithme résolvant le problème de la meilleure approximation au sens de Tchebichef adapté au cas discret suivi de quelques résultats.

Soit I un ensemble discret de points de la droite numérique R, C(I) l'ensemble des fonctions définies sur I.

Nous définissons dans C(I) une norme comme suit :

$$\| Z \|_C = \underset{t \in I}{\mathrm{Max}} \, | Z(t) |.$$

Soit $Z_0(t) \in C(I)$ une fonction bornée sur I.

Le problème des meilleures approximations polynomiales ou rationnelles au sens de Tchebichef [1] consiste à chercher dans une certaine classe de fonctions V un approximant optimal $Z^\star(t)$ tel qu'on ait

$$\boxed{\eta = E(Z_0, V) = \| Z_0(t) - Z^\star(t) \| = \inf_{Z \in V} \| Z_0(t) - Z(t) \| = \inf_{Z \in V} \left(\underset{t \in I}{\mathrm{Max}} \, | Z_0(t) - Z(t) | \right).}$$

$Z^\star \in V$ est un meilleur approximant de $Z_0 \in C(I)$ si, et seulement si, il existe au moins N points pour lesquels $\delta(t)^\star = Z_0(t) - Z^\star(t)$ a sur I des extrémums alternés en signe et égaux en amplitude, N étant lié à la classe de fonctions à laquelle appartient $Z^\star$.

L'exposé de cette méthode sera fait dans le cas où la courbe d'erreur est de type standard, c'est-à-dire que :

1. Il y a exactement N points critiques $t_1^\star < t_2^\star < \ldots < t_N^\star$;
2. $t_1^\star$ et $t_N^\star$ coïncident avec les bornes de I;
3. Tous les extremums de $\delta^\star(t)$ sont obtenus aux points critiques.

L'algorithme proposé est une adaptation de l'algorithme de M. Badia [2] au cas discret.

On part d'un approximant Z(t) différent du meilleur approximant mais satisfaisant aux conditions de De la Vallée Poussin; on détermine des valeurs approchées $t_2, \ldots, t_{N-1}$ des points critiques $t_2^\star, \ldots, t_{N-1}^\star$ ainsi que la borne d'erreur théorique λ correspondant à cet approximant. On obtient un nouvel approximant en interpolant aux N points critiques la fonction $Z_0(t)$ augmentée ou diminuée de la valeur théorique de la borne d'erreur, selon qu'on est en un maximum ou en un minimum.

Une application itérative du processus donne une suite de fonctions qui converge vers le meilleur approximant.

L'algorithme proposé est constitué de trois étapes.

1. *Détermination de l'approximant initial.* — Cet approximant initial est obtenu en interpolant la fonction $Z_0(t)$ aux points de I les plus voisins des racines du polynome de Tchebichef $T_{N-1}(t)$. L'erreur étant nulle en ces points, la courbe d'erreur présente donc N extrémums alternés et nous avons

$$\min_{t\in(t_1,\ldots,t_N)} |Z_0(t)-Z(t)| \leq E(Z_0, V) \leq \operatorname{Max}_{t\in I} |Z_0(t)-Z(t)|.$$

2. *Détermination de la valeur théorique de la borne d'erreur* λ. — Cette détermination est faite en utilisant les propriétés liées au $N^{\text{ième}}$ point critique.

En effet, si V est la variété linéaire des polynomes de degré inférieur ou égal à n, ou bien la classe des fractions rationnelles de degré n, l'obtention d'un approximant $z(t)$ de degré $N-2$ de $Z_0(t)$ ne nécessite la connaissance que de $N-1$ points critiques.

3. *Détermination des points critiques.* — Étant donné que I est un ensemble fini de points, la solution adoptée pour la détermination des points critiques est un balayage de gauche à droite des valeurs de $\delta(t)$ en partant des valeurs prises aux points les plus voisins des racines du polynome de Tchebichef $T_{N-1}(t)$.

Afin d'illustrer cette méthode nous proposons les exemples suivants :

1. *Approximation polynomiale de degré 4 de* e^t *donnée en* 100 *points équidistants de* $[-1, +1]$:

Abscisses critiques.	Valeurs exactes.	Approximations.	Écarts.
−1,000 000 00	0,367 879 44	0,368 426 09	−0,546 645 37.10⁻³
−0,800 000 00	0,449 328 96	0,448 782 31	+0,546 652 82 »
−0,280 000 00	0,755 783 75	0,756 330 38	−0,546 626 74 »
0,339 999 99	1,404 947 6	1,404 400 9	+0,546 678 89 »
0,819 999 99	2,270 499 8	2,271 046 4	−0,546 574 59 »
1,000 000 00	2,718 281 8	2,711 773 51	+0,546 723 60 »

Valeur théorique de la borne d'erreur : $\lambda = 0{,}546\,645\,53.10^{-3}$.

2. *Approximation polynomiale de degré 4 de* $[\sin \pi(t/4)]/t$ *donnée en* 200 *points équidistants de* $[-1, +1]$:

Abscisses critiques.	Valeurs exactes.	Approximations.	Écarts.
0,000 000 00	0,785 398 13	0,785 397 01	0,111 758 71.10⁻⁵
±0,490 000 00	0,765 366 82	0,765 367 96	∓0,113 993 88 »
±0,860 000 00	0,726 224 51	0,726 223 39	+0,111 758 71 »
±1,000 000 00	0,707 106 75	0,707 107 85	−0,111 013 65 »

Valeur théorique de la borne d'erreur : $\lambda = 0{,}111\,420\,09.10^{-5}$.

3. *Approximation rationnelle d'ordre 5 de e^t donnée en* 200 *points équidistants de* [—1, +1] :

Abscisses critiques.	Valeurs exactes.	Approximations.	Écarts.
—1,000 000 00	0,367 879 44	0,367 875 05	+0,439 584 26 . 10^{-5}
—0,819 999 99	0,440 431 65	0,440 436 04	—0,438 094 14 »
—0,390 000 00	0,677 056 88	0,677 052 49	+0,438 839 20 »
0,119 999 99	1,127 496 8	1,127 501 2	—0,438 094 14 »
0,580 000 00	1,786 038 4	1,786 034 0	+0,439 584 26 »
0,889 999 99	2,435 129 6	2,435 134 0	—0,441 074 37 »
1,000 000 00	2,718 281 8	2,718 277 5	+0,429 153 44 »

Valeur théorique de la borne d'erreur : $\lambda = 0,438\,232\,55 . 10^{-5}$.

N. B. — Les valeurs exactes sont des fonctions standards de l'I. B. M. 7044.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) M. Golomb, *Lecture on theory of approximation*, Argone national laboratory, Applied Mathematics division.

(2) J. Badia, *Thèse* soutenue à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse pour obtenir le grade de Docteur de Spécialité.

(*Laboratoire de Physique Mathématique,*
Faculté des Sciences, 118, *route de Narbonne,*
Toulouse, Haute-Garonne.)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Algorithme de détermination des meilleures approximations polynomiales et rationnelles au sens de Tchebichef d'une fonction continue bornée.* Note (*) de M. **Jacques Badia**, transmise par M. Léopold Escande.

L'auteur expose ici un algorithme permettant de résoudre le problème de la meilleure approximation (au sens de Tchebichef), des fonctions continues sur un segment. L'exposé de cet algorithme, aisément programmable, est suivi de quelques résultats.

Soit I un intervalle compact de la droite numérique R, C(I) l'espace linéaire normé des fonctions continues dans lequel la norme est définie par l'équation

$$\|\xi\|_C = \max_{t \in I} |\xi(t)|$$

et soit $\xi_0(t) \in C(I)$, une fonction bornée sur I.

Le problème des meilleures approximations polynomiales ou rationnelles au sens de Tchebichef consiste à chercher un approximant optimal ξ_* tel qu'on ait

$$\boxed{\begin{aligned} \eta &= E(\xi_0; \mathcal{R}_m^n) = \|\xi_0(t) - \xi_*(t)\| \\ &= \inf_{\xi \in \mathcal{R}_m^n} \|\xi_0(t) - \xi(t)\| \\ &= \inf_{\xi \in \mathcal{R}_m^n} \max_{t \in I} |\xi_0(t) - \xi(t)|, \end{aligned}} \tag{1}$$

$\mathcal{R}_m^n$ étant la classe des fonctions $\xi = \mathcal{P}_0(y/x)$, $x \in \mathcal{P}_m$, $y \in \mathcal{P}_n$, où $\mathcal{P}_n = (e_0, e_1, \ldots, e_n)$, avec $e_k(t) = t^k$ est la variété linéaire des polynomes algébriques de degré inférieur ou égal à n, $P_0(t) \in C(I)$, $P_0(t) > 0$, $\forall t \in I$.

$\xi_* \in \mathcal{R}_m^n$ de la forme $\xi_* = P_0(y_*/x_*)$, avec $x_* \in \mathcal{P}_{m-\mu}$, $y_* \in \mathcal{P}_{n-\nu}$ est un meilleur approximant de $\xi_0 \in C(I)$ si et seulement s'il existe au moins N points pour lesquels $J(t) = \xi_0(t) - \xi_*(t)$ a, sur I, des extrémums alternés en signes et égaux en amplitude, avec $N = m + n + 2 - \min(\mu, \nu)$.

L'exposé de cette méthode sera fait dans le cas où la courbe d'erreur est de type standard, c'est-à-dire qu'elle satisfait aux trois conditions :

(1) Il y a exactement N points critiques $t_1^* < t_2^* < \ldots < t_N^*$;

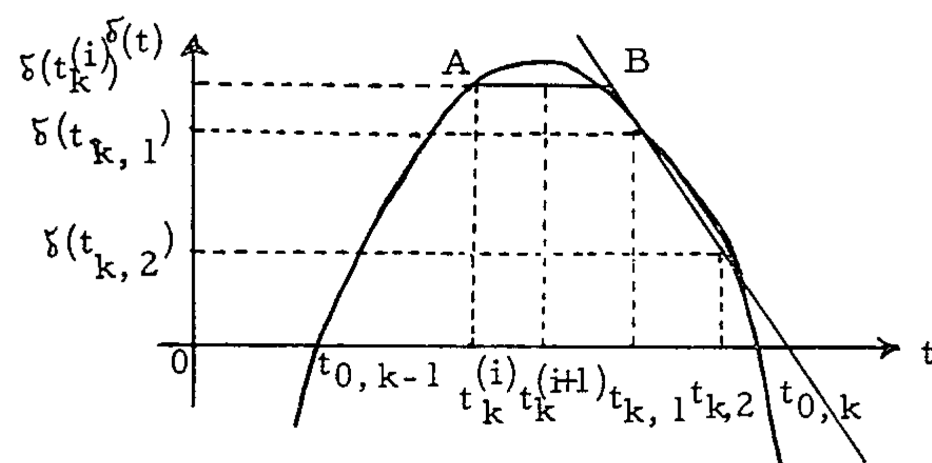
(2) t_1^* et t_N^* coïncident exactement avec les extrémités de l'intervalle;

(3) $(d/dt)\,\delta(t)$ est continue et s'annule uniquement pour $t = t_i$, $i = 2, \ldots, N-1$.

L'algorithme de calcul consiste en ce que, à partir d'un approximant $\xi(t)$ autre que le meilleur approximant, mais satisfaisant aux conditions du théorème de De la Vallée Poussin (¹) on détermine des valeurs approchées $t_2, \ldots, t_{N-1}$ des points critiques $t_2^*, \ldots, t_{N-1}^*$ ainsi que la borne d'erreur théorique λ correspondant à cet approximant. Un nouvel approximant est obtenu en interpolant la fonction $\xi_0(t)$ augmentée ou diminuée de la valeur théorique de la borne d'erreur suivant qu'il s'agit d'un maximum ou d'un minimum aux N points critiques précédemment déterminés.

Une application itérative de ce processus conduit à la construction d'une suite de fonctions rationnelles qui converge vers le meilleur approximant $\xi_* \in \mathcal{R}_m^n$.

L'approximant initial est obtenu en interpolant la fonction $\xi_0(t)$ aux racines du polynome de Tchebichef $T_{N-1}(t)$. L'erreur étant nulle en ces



points, la courbe d'erreur présente donc N extrémums alternés et nous avons l'inclusion

$$\min_{t\in[t_1,\ldots,t_N]} |\xi_0(t) - \xi(t)| \leq E(\xi_0; \mathcal{R}_m^n) \leq \max_{t\in I} |\xi_0(t) - \xi(t)|. \qquad (2)$$

La détermination de la valeur théorique de la borne d'erreur λ qui satisfait aux inégalités (2) peut être faite en utilisant les propriétés liées au $N^{\text{ième}}$ point critique. En effet, l'obtention d'un approximant $\xi(t)$ de degré $N-2$ de la fonction $\xi_0(t)$ ne nécessite la connaissance que de $N-1$ points critiques, ce qui implique que :

1° dans une représentation sous forme de fraction rationnelle, la différence inversée $\bar{b}_{N,N}$ qui est une fonction de λ, doit être infinie;

2° dans une représentation polynomiale, la différence divisée $a_{N,N}$, qui est une fonction de λ, doit être nulle.

La résolution par rapport à λ des équations

$$\bar{b}_{N,N-1}(\lambda) - \bar{b}_{N-1,N-1}(\lambda) = 0, \tag{3}$$

$$a_{N.N}(\lambda) = 0 \tag{4}$$

donne la valeur théorique de λ respectivement dans le cas rationnel et le cas polynomial.

La détermination des points critiques se fait au moyen d'un processus itératif simple qui consiste à prendre l'abscisse de milieu C du segment AB comme abscisse du nouveau point critique (*fig.*).

Soit $t_k^{(i)}$ le $k^{\text{ième}}$ point critique obtenu à la $i^{\text{ième}}$ itération dans l'application de la méthode et considérons l'alternance correspondante de la courbe d'erreur $\delta(t)$. On peut la représenter de la manière suivante :

L'abscisse $t_k^{(i+1)}$ du $k^{\text{ième}}$ point critique à la $(i+1)^{\text{ième}}$ itération dans l'application de la méthode est donc déterminée par

$$\boxed{t_k^{(i+1)} = \frac{1}{2}\left[t_k^{(i)} + \frac{(t_{k,1} - t_{k,2})\,\delta(t_k^{(i)}) - [t_{k,1}\,\delta(t_{k,2}) - t_{k,2}\,\delta(t_{k,1})]}{\delta(t_{k,1}) - \delta(t_{k,2})}\right].} \tag{5}$$

Les points $t_{k,1}$ et $t_{k,2}$ doivent satisfaire aux conditions :

(1) $|\delta(t_{k,1})| < |\delta(t_k^{(i)})|$;

(2) Les points $(t_k^{(i)}, \delta(t_k^{(i)}))$ et $(t_{k,1}, \delta(t_{k,1}))$ sont, de part et d'autre de l'extrémum;

(3) $t_{k,1} < t_{0,k}$;

(4) $t_{k,2} = t_{k,1} + h_2$, h_2 suffisamment petit;

(5) $t_{k,2}$ à droite de $t_{k,1}$ si $h_2 > 0$ et à gauche de $t_{k,1}$ si $h_2 < 0$.

Si, pour une précision donnée à l'avance, on n'a pas obtenu un point critique satisfaisant, il suffit de recommencer la recherche de l'extrémum en prenant comme coordonnées du point A les coordonnées du point précédemment déterminé.

Afin d'illustrer cette méthode, nous avons cherché le meilleur approximant $\xi_* \in \mathcal{R}_2^2$ de la fonction e^t sur l'intervalle $[-1, 1]$ sous la forme :

$$\xi = \bar{b}_{1,1} + \cfrac{t - t_1}{\bar{b}_{2,2} + \cfrac{t - t_2}{\bar{b}_{3,3} + \cfrac{t - t_3}{\bar{b}_{4,4} + \cfrac{t - t_4}{\bar{b}_{5,5}}}}},$$

où les $\bar{b}_{i,i}$ représentent des différences inversées qui ont été calculées par la création d'un tableau par rayonnement.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

i.	Abscisses critiques t_i.	Différences inversées (*) $\bar{b}_{i,i}$.	Écarts aux abscisses critiques $\delta(t_i).10^4$.
	Première Itération.		
1	— 1	0,36795440	0,3291294
2	— 0.79490017	2,4534377	— 0,39279461
3	— 0.27370780	— 0,86313625	0,63292682
4	0,34801065	— 5,3662795	— 1,1762977
5	0,82349547	1.5930784	1,9830465
6	1		— 2,4312735

Valeur théorique de la borne d'erreur : $\lambda = 0,74985548.10^{-4}$.

i.	t_i	$\bar{b}_{i,i}$	$\delta(t_i).10^4$
	Deuxième itération.		
1	— 1	0,36796613	0,74982643
2	— 0,73976195	2,3836862	— 0,80566853
3	— 0,13588838	— 0,89758024	0,94257295
4	0,47612277	— 5.10302	— 1,0000169
5	0,87108698	1,6341809	0,87529421
6	1		— 0,75042248

Valeur théorique de la borne d'erreur : $\lambda = 0,8672367 3.10^{-4}$.

i.	t_i	$\bar{b}_{i,i}$	$\delta(t_i).10^4$
	Troisième itération.		
1	— 1	0,36796632	0,86721033
2	— 0,72677066	2.3673747	— 0,87052584
3	— 0,11347945	— 0.90421352	0.86978078
4	0.47385775	— 5.0685388	— 0.86784363
5	0,86791622	1.6407928	0.86963177
6	1		— 0,86784363

Valeur théorique de la borne d'erreur : $\lambda = 0,86913392.10^{-4}$.

(*) Les $\bar{b}_{i,i}$ consignés dans les tableaux de résultats sont ceux obtenus lors de l'interpolation de la fonction $\xi_0(t) \pm (-1)^i \lambda$ aux points critiques. La valeur théorique de la borne d'erreur étant celle qui se trouve au bas du tableau correspondant.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) M. Golomb, *Lectures on theory of approximation*, Argone National Laboratory, Applied Mathematics division.

(*Laboratoire de Physique Mathématique,*
Faculté des Sciences, 118, *route de Narbonne*,
Toulouse, Haute-Garonne.)

MÉCANIQUE. — *Oscillations forcées d'un système mécanique quasi linéaire à deux degrés de liberté.* Note (*) de M. **Fernand Boeri**, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'aide de la méthode des pertubations (1) on étudie les régimes permanents d'un système mécanique (2) en supposant les résonateurs primaire et secondaire accordés sur la pulsation Ω et comportant chacun une non-linéarité du type de Duffing. On met en évidence un aspect particulier des courbes de résonance au voisinage des fréquences naturelles du système linéaire non amorti.

Avec des notations précisées en (2) les fonctions énergétiques s'écrivent

$$2\mathrm{T} = \mathrm{I}_1\dot{\theta}_1^2 + \mathrm{I}_2\dot{\theta}_2^2,$$
$$2\mathrm{V} = \mathrm{C}_1\theta_1^2 + \mathrm{C}_2\theta_2^2 - 2\mathrm{C}\theta_1\theta_2 - 2k_1r_1d\theta_1\sin\omega t + k_1d^2\sin^2\omega t,$$
$$2\mathrm{D} = f_1\dot{\theta}_1^2 + f_2\dot{\theta}_2^2,$$
$$\delta\mathcal{C} = -\lambda_1\theta_1^3\,d\theta_1 - \lambda_2\theta_2^3\,d\theta_2.$$

En supposant l'excitation, le frottement, la non-linéarité de l'ordre de μ (μ, paramètre positif petit). En posant

$$\psi_1 = \theta_1\sqrt{\mathrm{I}_1}, \qquad \psi_2 = \theta_2\sqrt{\mathrm{I}_2}, \qquad 2\mu\beta_i\Omega = \frac{f_i}{\mathrm{I}_i},$$
$$\frac{8}{3}\mu\Omega^2a_i = \frac{\lambda_i}{\mathrm{I}_i^2}, \qquad 2\mu\Omega^2\mathfrak{M} = \frac{k_1r_1d}{\sqrt{\mathrm{I}_1}}, \qquad \Omega^2k = \frac{\mathrm{C}}{\sqrt{\mathrm{I}_1\mathrm{I}_2}}, \qquad \omega_i^2 = \frac{\mathrm{C}_i}{\mathrm{I}_i} = \Omega^2, \qquad \tau = \omega t,$$

les équations qui régissent le système couplé deviennent

$$(1)\qquad \begin{cases} \omega^2\ddot{\psi}_1 + \Omega^2\psi_1 = k\Omega^2\psi_2 + \mu\left[2\mathfrak{M}\Omega^2\sin\tau - 2\beta_1\Omega\omega\dot{\psi}_1 - \frac{8}{3}a_1\Omega^2\psi_1^3\right], \\ \omega^2\ddot{\psi}_2 + \Omega^2\psi_2 = k\Omega^2\psi_1 - \mu\left[2\beta_2\Omega\omega\dot{\psi}_2 + \frac{8}{3}a_2\Omega^2\psi_2^3\right]. \end{cases}$$

Soit sous forme canonique matricielle

$$(2)\qquad \frac{d\mathrm{X}}{d\tau} = \mathrm{AX} + \mu\mathrm{F}, \qquad \mathrm{X} = [x_1, x_2, x_3, x_4], \qquad x_1 = \psi_1, \qquad x_2 = \psi_2.$$

Le système générateur

$$(3)\qquad \frac{d\mathrm{X}}{d\tau} = \mathrm{AX},$$

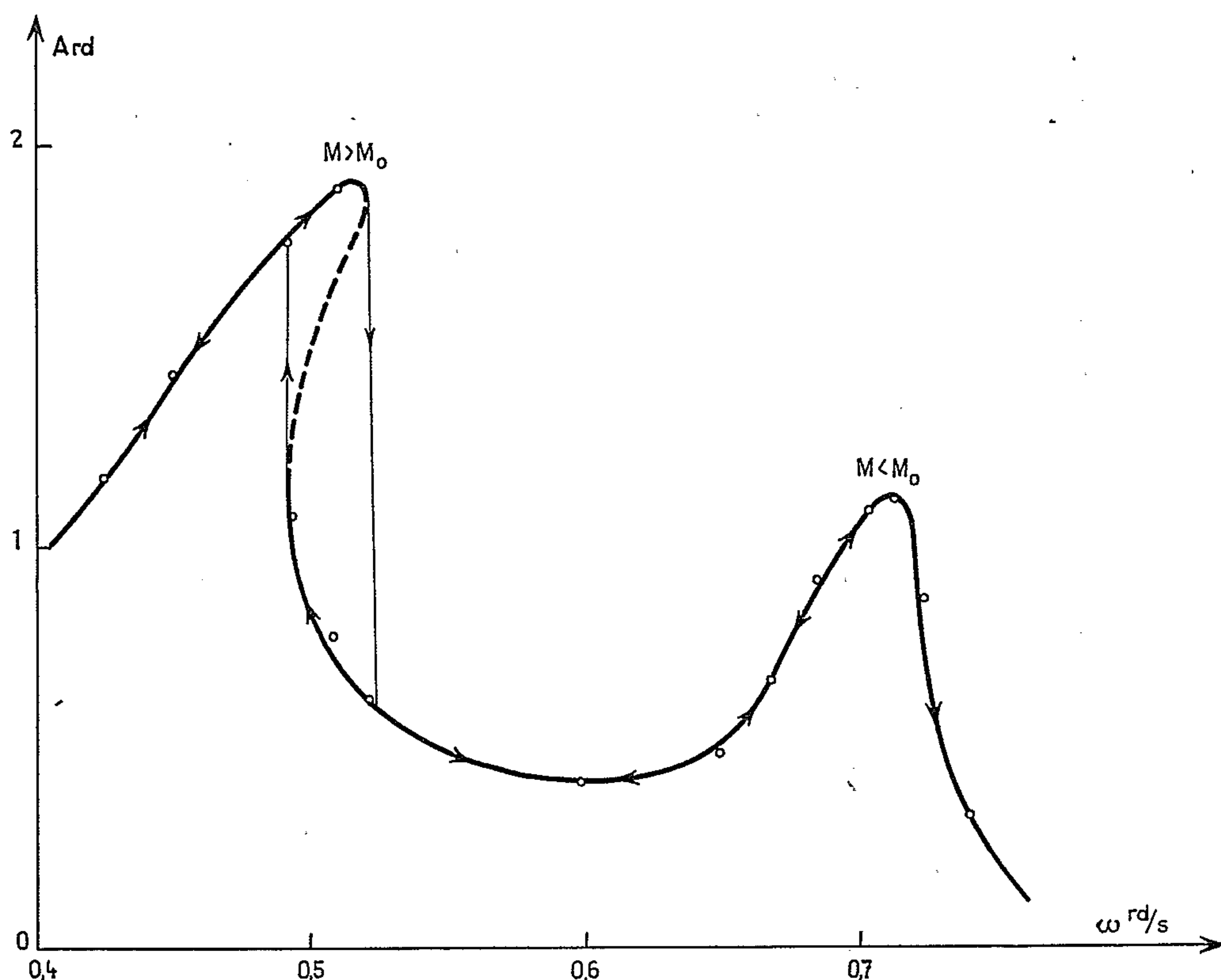
obtenu pour $\mu = 0$, a pour déterminant caractéristique

$$\mathrm{D}(\lambda) = \left(\lambda^2 + \frac{\Omega^2}{\omega^2}\right)^2 - k^2\frac{\Omega^4}{\omega^4} = 0$$

qui admet quatre racines imaginaires pures ($k \leqq 1$) :

$$\lambda_{1,2} = \pm j\frac{\Omega}{\omega}(1+k)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{et} \qquad \lambda_{3,4} = \pm j\frac{\Omega}{\omega}(1-k)^{\frac{1}{2}}.$$

En conséquence si ω diffère beaucoup des pulsations naturelles du système générateur, le système original (2) a une solution périodique et une seule de période $T = 2\pi$. Dans le cas contraire on peut avoir plusieurs solutions périodiques ($T = 2\pi$) auxquelles correspondent les oscillations de résonance.



Courbe de résonance.

a. Premier cas : *ω voisin de* $\Omega(1+k)^{1/2}$. — Posons

$$\Omega^2(1+k) = \omega^2(1-\mu\varepsilon).$$

Le système (3) a deux solutions périodiques indépendantes :

$$[\varphi_{s1}] = [-\sin\tau, \sin\tau, -\cos\tau, \cos\tau] \quad \text{et} \quad [\varphi_{s2}] = [\cos\tau, -\cos\tau, -\sin\tau, \sin\tau]$$

et le système original (2) a pour solution génératrice

$$[\varphi(\tau)] = M_1[\varphi_{s1}] + M_2[\varphi_{s2}].$$

On détermine les valeurs des constantes arbitraires M_1 et M_2 de façon que le système (2) ait une solution périodique ($T = 2\pi$) se réduisant à la solution génératrice pour $\mu = 0$. Pour cela il faut et il suffit [1] que les M_i soient racines simples des deux équations

$$(4) \qquad P_i(M_1, M_2) = \int_0^{2\pi} \sum_\alpha F_\alpha(\tau, \varphi(\tau), 0)\, \psi_{\alpha i}\, d\tau = 0 \qquad (i = 1, 2),$$

où les $\psi_{\alpha i}$ forment un système fondamental de solutions pour le système différentiel adjoint de (3). Tous calculs faits ces relations s'écrivent

$$(5)\qquad \begin{cases} -\mathcal{E}\mathrm{M}_2-\beta\mathrm{M}_1+a\mathrm{M}_2(\mathrm{M}_1^2+\mathrm{M}_2^2)=0,\\ \mathcal{E}\mathrm{M}_1-\beta\mathrm{M}_2-a\mathrm{M}_1(\mathrm{M}_1^2+\mathrm{M}_2^2)-\mathfrak{M}=0,\end{cases}$$

avec

$$\mathcal{E}=\varepsilon(1+k),\qquad \beta=(1+k)^{\frac{1}{2}}(\beta_1+\beta_2),\qquad a=a_1+a_2.$$

Si l'on écrit $x_2(\tau)=\mathrm{M}_1\sin\tau-\mathrm{M}_2\cos\tau=\mathrm{A}\sin(\tau-\varphi)$ on peut introduire l'amplitude et la phase du secondaire par les relations

$$\mathrm{M}_1=\mathrm{A}\cos\varphi,\qquad \mathrm{M}_2=\mathrm{A}\sin\varphi.$$

L'amplitude du secondaire est alors donnée par l'équation

$$(6)\qquad \mathrm{R}(y)=a^2y^3-2a\mathcal{E}y^2+(\mathcal{E}^2+\beta^2)y-\mathfrak{M}^2=0.$$

A chaque racine positive simple de (6) correspond une solution périodique de (2) de période 2π et une valeur du déphasage φ telle que $\mathrm{tg}\varphi=\beta/(ay-\mathcal{E})$.

b. Deuxième cas : ω *voisin de* $\Omega(1-k)^{1/2}$. — Une étude analogue conduit à une équation semblable aux amplitudes, mais avec les notations suivantes :

$$\Omega^2(1-k)=\omega^2(1-\mu\varepsilon),\qquad \mathcal{E}=\varepsilon(1-k),\qquad \beta=(1-k)^{\frac{1}{2}}(\beta_1+\beta_2),\qquad a=a_1+a_2.$$

L'équation (6); aux modifications introduites par le couplage k, est la même que celle qui donne le carré de l'amplitude en régime forcé d'un résonateur à un degré de liberté du type de Duffing. Avec les hypothèses utilisées on constate donc qu'au voisinage de ses fréquences propres le système couplé se comporte qualitativement comme un système à un degré de liberté.

Dans ce cas on sait ([3]) qu'un saut d'amplitude n'est obtenu que si $\mathfrak{M}^2>\mathfrak{M}_0^2=8\beta^3/(3a\sqrt{3})$.

Le coefficient β étant le plus grand au voisinage de $\Omega(1+k)^{1/2}$, on prévoit qu'un saut d'amplitude est obtenu plus aisément au voisinage de $\Omega(1-k)^{1/2}$. Ce résultat et l'allure des courbes de résonance ont été mis en évidence (*fig.* 1) avec le dispositif expérimental ([2]), avec une très bonne concordance.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

([1]) N. Minorsky, *Non linear oscillations.*

([2]) F. Boeri, *Résonance non linéaire, du type de Duffing, d'un ensemble de deux circuits couplés* (*Colloque sur les vibrations forcées non linéaires*, Marseille, septembre 1964).

([3]) R. Chaléat, *Synchronisation d'un oscillateur non isochrone* (*Symp. Non linear oscillations*, Kiev, 1961).

(*Faculté des Sciences et Laboratoire de Dynamique théorique, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur l'évolution thermique des fils soumis à l'expérience de Roberts pour déterminer les coefficients d'accommodation des gaz.* Note (*) de MM. **Daniel Paulmier**, **Bernard Trichet** et **Jean Gosse**, transmise par M. Léopold Escande.

Une Note précédente ([1]) a traité d'une méthode utilisée par Roberts ([2]) pour déterminer les coefficients d'accommodation des gaz sur des fils métalliques nus. Des éléments nouveaux permettent de montrer que cette méthode conduit à des conclusions erronées car l'inertie thermique du dispositif expérimental au voisinage des traversées de courant exerce une influence parasite prépondérante.

Rappelons qu'après un « flashing » dont le but est d'éliminer la couche d'impuretés adsorbées à la surface du métal, on laisse le fil se refroidir, puis on établit un chauffage à intensité constante. L'évolution thermique est suivie par la mesure de la résistance globale du fil. Les différentes phases de cette méthode sont illustrées par la figure ci-contre.

Dans de nombreux cas, pendant la période de chauffage, la résistance du fil passe par un maximum représenté par le point D avant de tendre, de façon monotone, vers une limite R_1. Roberts et d'autres auteurs [([3]) à ([7])], attribuant la décroissance de la courbe DE à une recontamination progressive de la surface du fil, déduisent le coefficient d'accommodation du gaz sur le fil de la valeur de la résistance R_0 obtenue en extrapolant au temps t_0 la portion de courbe DE.

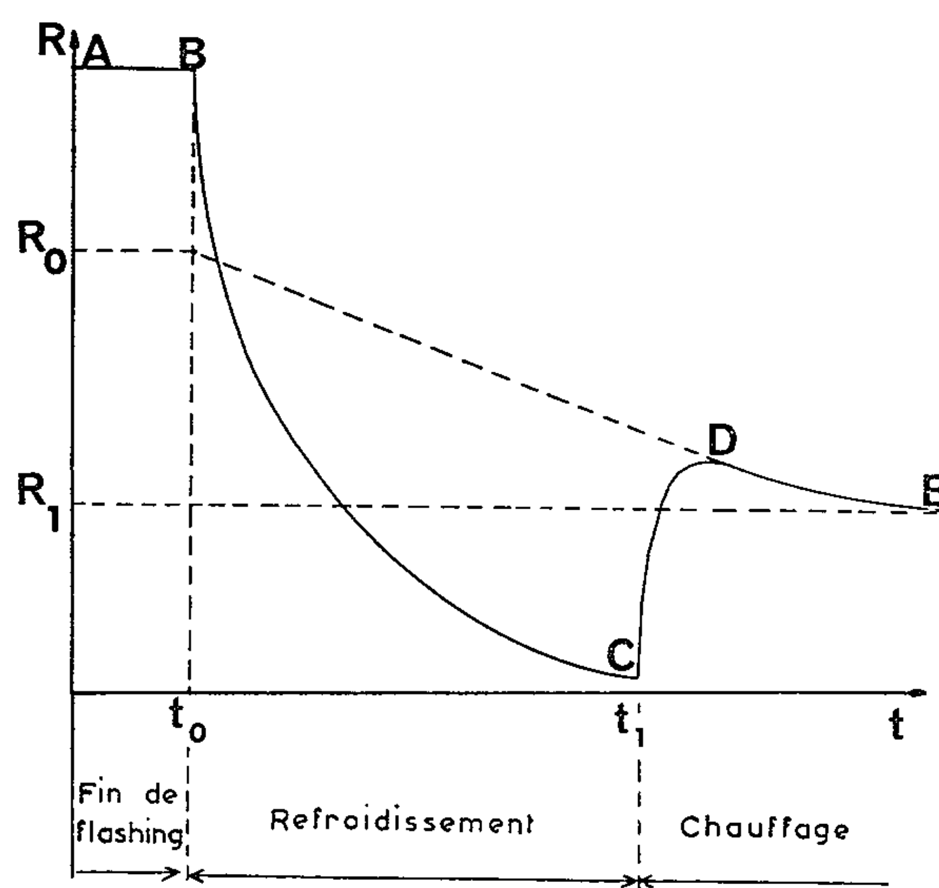
Les premières expériences relatées dans la Note précitée ([1]) ont été répétées sur un montage différent afin d'atteindre des conditions d'ultravide et d'annuler pratiquement le transport d'énergie par les molécules gazeuses. Dans ce cas, la présence d'un maximum de résistance est encore nettement perceptible quoique moins prononcée qu'aux pressions plus élevées. Comme il est peu probable que l'adsorption de molécules à la surface du filament modifie sensiblement le facteur d'émission total du métal, on est amené à rechercher une explication toute différente de celle de Roberts.

En premier lieu, la reproductibilité de l'évolution thermique et de la valeur finale de la résistance du fil lors d'expériences successives effectuées dans les mêmes conditions sur le même dispositif expérimental, exclut un phénomène d'instabilité thermique du genre de l'effet Busch ([8]). Celui-ci est, en effet, caractérisé par l'existence de plusieurs états d'équilibre possibles et la façon aléatoire d'obtenir l'un d'entre eux.

La détermination de la température du fil étant déduite de la mesure globale de sa résistance, nous avons pensé qu'une évolution du gradient de température le long du conducteur pouvait entraîner momentanément un accroissement de la résistance totale jusqu'à une valeur supérieure à R_1, sans que la température du fil en son milieu ne dépasse sa valeur à l'équilibre. Les grandes possibilités du calcul automatique nous ont permis

de faire une étude complète de l'évolution thermique du fil dans le cas où la température est imposée aux extrémités et avec la seule hypothèse simplificatrice de sections droites isothermes, laquelle semble justifiée étant donné le faible diamètre du fil (100 μ). Les résultats de ce calcul effectué pour des conditions du rayonnement thermique seul ou associé au transport moléculaire ne nous ont pas permis de déceler un maximum de résistance du genre de celui observé.

La contradiction apparente entre les résultats théoriques et expérimentaux nous a conduits à préciser l'influence parasite des supports du fil. Une série d'expériences a effectivement montré que l'inertie thermique



des amenées de courant et des parties avoisinantes de l'appareillage exerce une influence déterminante sur l'existence du maximum de résistance.

Il ressort de nos mesures que l'inertie thermique d'un tel dispositif dépend essentiellement de la portion de tige enfermée dans l'ampoule. Pendant le « flashing », le fil cède par conduction un flux de chaleur important aux supports dont la température s'élève. Au temps t_1 correspondant à la fin de la période de refroidissement du filament, les amenées de courant n'ont encore pas évacué cette énergie calorifique. Pendant le début de la période de chauffage, l'évolution de la répartition des températures le long du filament se trouve perturbée du fait que les extrémités du fil sont à une température supérieure à celle correspondant à l'équilibre. De ce fait, on conçoit que la résistance totale du fil dépasse momentanément la valeur R_1. Nous avons constaté que ce sont alors les supports qui imposent le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et non l'inertie thermique du fil qui est plus faible. Il a été vérifié que, dans des conditions de pression et de température données, l'amplitude du maximum de

résistance dépend de l'efficacité du refroidissement des amenées de courant mais le temps au bout duquel il apparaît reste pratiquement constant.

On remarque, par la comparaison des séries d'expériences faites avec des amenées de courant massives dans le premier cas (1), de faible section dans l'autre que l'influence des supports sur l'équilibre thermique du fil est essentiellement fonction de la réalisation du dispositif expérimental. Ceci expliquerait la divergence des résultats obtenus par cette méthode et consignés dans de nombreux Mémoires (Roberts, Bremner, Faust, etc.).

En conclusion, par cette analyse nous sommes conduits à penser qu'il est nécessaire d'apporter une modification à la technique expérimentale préconisés par Roberts pour atteindre la valeur correcte du coefficient d'accommodation d'un gaz sur métal nu.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) B. Trichet et J. Gosse, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4941.
(2) Roberts, *Proc. Roy. Soc.*, A, 129, 1930, p. 146.
(3) Bremner, *Proc. Roy. Soc.*, A, 201, 1950, p. 305.
(4) Eggleton, Tompkins et Wanford, *Proc. Roy. Soc.*, A, 213, 1950, p. 203.
(5) Saunders et Yarwood, *Transaction of the 8th National Vacuum Symposium*, Pergamon Press, 1961.
(6) Thomas et Schofield, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 861.
(7) Faust, *Thèse*, Univ. Microfilms, (*Ann. Arbor*, Mich., Publ. n° 10107, 1954).
(8) Busch, *Ann. Physik.*, 64, 1921, p. 401.

(*Laboratoire de Mécanique, E. N. S. E. M.,*
2, *rue de la Citadelle, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

HYDRAULIQUE. — *Taux de concentration moyen des matériaux en suspension dans les écoulements rectilignes uniformes.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Le taux de concentration moyen (et par suite le débit solide) des matériaux en suspension dans un écoulement rectiligne uniforme est proportionnel à la puissance 10 du « nombre de Froude étoilé » de l'écoulement.

1. On sait que la répartition des matériaux en suspension dans un écoulement rectiligne uniforme ne dépend que de la répartition des vitesses turbulentes au sein du liquide, pour un type de matériaux donné (Rouse, Lane et Kalinske). Mais on manque d'indications suffisamment contrôlées sur la façon dont le taux de concentration moyen et, par suite, le débit solide dépendent des caractéristiques hydrauliques de l'écoulement.

Or, on sait que la répartition des vitesses turbulentes au sein du liquide ne dépend que de la « vitesse étoilée » de l'écoulement (Prandtl, von Karman).

Il nous a donc semblé que le taux de concentration moyen et, par suite, le débit solide des matériaux en suspension ne devaient dépendre que du « nombre de Froude étoilé » $U_*/\sqrt{gd}$ par lequel on peut caractériser l'intensité de la turbulence au sein du liquide à l'échelle du grain [1].

2. Nous avons vérifié le bien-fondé de cette hypothèse sur les $155 + 10 + 5 = 170$ mesures de taux de concentration moyens dues au trois séries d'auteurs suivants :

155 : Simons, Richardson et Haushild, U. S. Geological Survey, Colorado State University, Report CER 61-EVR 31, mai 1961;

10 : Vanoni et Nomicos, *Proceedings American Society of Civil Engineers*, HY 5, mai 1959;

5 : Ismaïl, *Proceedings American Society of Civil Engineers, Separate*, n° 56, vol. 77, février 1951.

dans la gamme de variation largement étendue suivante :

Hauteurs d'eau	3,8 à 34,2 cm
Vitesses d'écoulement	33,9 à 188,2 cm/s
» étoilées	2,72 à 19,86 »
Diamètres médians du sable	0,091 à 0,540 mm
Concentrations moyennes	7 à 63 700.10^{-6}

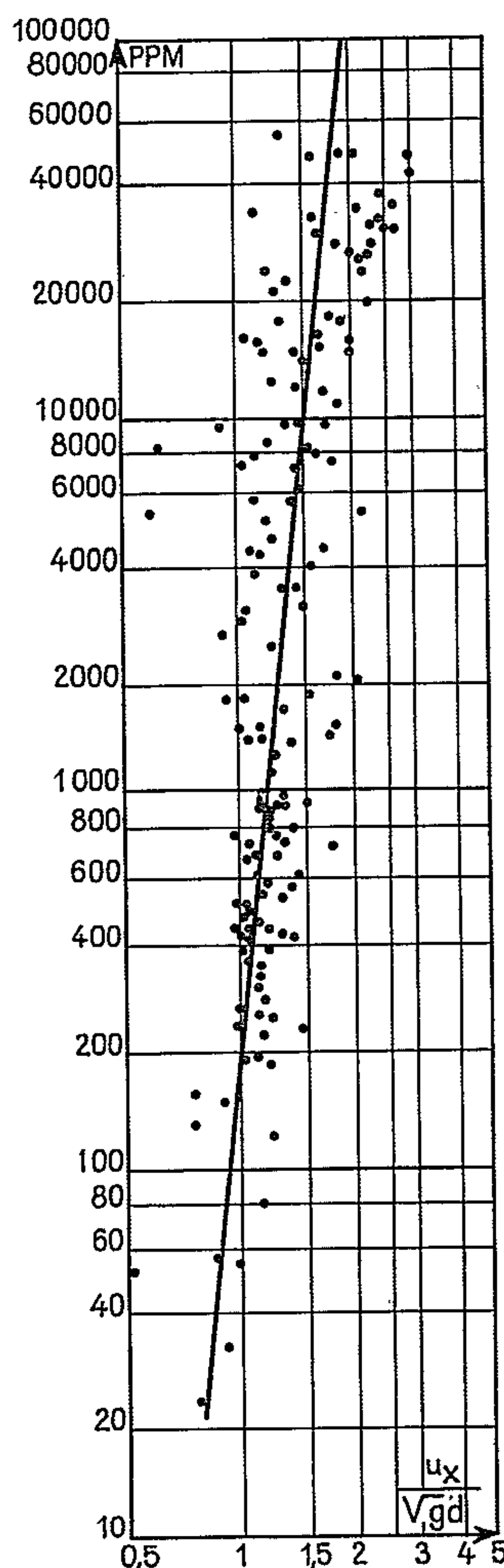
La figure montre qu'il existe effectivement une relation

$$C = 200\left(\frac{U_*}{\sqrt{gd}}\right)^{10}.10^{-6}$$

entre le taux de concentration moyen C du sable siliceux dans l'eau et le nombre « de Froude étoilé » de l'écoulement correspondant. La précision de la formule dépasse même ce qu'on pouvait légitimement attendre d'une

série de mesures aussi délicates que celles du taux de concentration moyen ([2]).

3. On n'a pas recueilli d'indications suffisantes jusqu'ici sur la façon dont le taux de concentration moyen C dépend du poids volumique $\overline{\omega}$



du matériau en suspension. Certains indices donnent toutefois à penser qu'il suffirait de remplacer le diamètre d par $d\sqrt[3]{1{,}65/\overline{\omega}}$ pour que les formules précédentes restent valables quelle que soit la densité des matériaux du fond.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) U*, vitesse étoilée; *d*, diamètre médian du grain; *g*, accélération de la pesanteur.

([2]) Simons et Richardson disent à ce propos dans leur rapport déjà cité : « Le taux de concentration moyen des transports en suspension dépassait parfois le taux de concentration moyen de l'ensemble des transports. C'était dû, notamment, à l'insuffisance du nombre de points de prélèvement dans la masse en suspension et à l'exécution de prélèvements dans des parties de l'écoulement où le frottement sur le fond et la turbulence dépassaient largement leurs valeurs moyennes ».

(28, *boulevard d'Argenson, Neuilly, Seine.*)

SERVOMÉCANISMES. — *Amélioration de la précision lors de l'utilisation de la méthode d'équilibrage rapide d'un pont de Schering.* Note (*) de M. **Huu-Can Nguyen**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], en collaboration avec M. Romane Mezencev, l'auteur a expliqué le principe de sa méthode d'équilibrage rapide d'un pont de Schering.

Aujourd'hui, après une rectification de l'étude géométrique du déséquilibre, il montre qu'on peut optimaliser la précision de cette nouvelle méthode.

Dans notre précédente Note (2), nous avons adopté comme schéma réel d'un pont de Schering, celui indiqué par la figure 1, où R_N est en série avec C_N. En admettant que D_N est une constante, l'étude géométrique de la transmittance $\overline{T}$ du pont montrait l'existence de deux réseaux d'arcs de cercle φ_x et φ_y correspondant à la variation de C_A avec C_N comme paramètre, et *vice versa*. En réalité, ce condensateur étalon étant à air, la perte D_N est une fonction de C_N, et il est plus exact de le représenter par une capacité C_{N_p} en parallèle avec une résistance de fuite de valeur constante R_{N_p} (3) (*fig.* 2)

$$D_N = \frac{1}{R_{N_p} C_{N_p} \omega} = \frac{k_N}{C_{N_p}}, \qquad \text{avec} \quad k_N = \text{Cte}.$$

1. *Réseaux de courbe* $x = \text{Cte}$ *et* $y = \text{Cte}$. — La transmittance $\overline{T}$ est légèrement modifiée :

$$\overline{T} = \frac{\overline{U}}{E} = \alpha + j\beta = \frac{R_B(1 + jD_0) + jx}{(R_A + R_B)(1 + jD_0) + jx} - \frac{k_N(1 + jD_x) + (j - D_x)y}{k_N + j(k_N D_x + C_x) + (j - D_x)y},$$

où y est, cette fois-ci, C_{N_p}. Ce changement de variable n'est, en réalité, que théorique, puisque l'écart entre C_N et C_{N_p} est minime

$$C_N = C_{N_p}(1 + D_N^2) \leq C_{N_p}(1 + 16.10^{-8}).$$

L'étude géométrique de $\overline{T}$ dans le plan α, β, donne encore un réseau d'arcs de cercle φ_x de rayon R_x, de corde limite de longueur l_x, lorsqu'on fait varier C_A avec C_{N_p} comme paramètre.

De même, quand on fait varier C_{N_p} en prenant C_A comme paramètre, on obtient une famille d'arcs de cercle φ_y de rayon R_y et de longueur de corde limite l_y. Le lieu des centres de φ_x est un arc Γ_x superposable à φ_y et centré en $O_1(\alpha_1, \beta_1)$, et celui des centres de φ_y est un arc Γ_y superposable à φ_x et centré également en O_1 (*fig.* 3). Les valeurs des éléments sont groupées dans le tableau où la colonne 1 indique les expressions de notre Note précédente, et la colonne 2, celles déduites de la nouvelle expression de $\overline{T}$.

2. *Solution d'équilibrage rapide. Optimalisation de la précision.* — La solution d'équilibrage rapide que nous avons proposée (2) demeure, malgré ces modifications théoriques. En effet, le rayon R_x est toujours une constante et lorsqu'on affiche zéro pour C_A et qu'on fait varier C_{N_p}, à

chaque instant, le vecteur libre $\overrightarrow{NN'}$ défini par l'image N de $\overline{T}$ et le centre N′ de φ_x correspondant, est équipollent à un vecteur connu $\overrightarrow{R}_x$ tel que

$$\left|\overrightarrow{R}_x\right| = R_x \quad \text{et} \quad \left(\overrightarrow{O\alpha}, \overrightarrow{R}_x\right) = -\theta = -\operatorname{Arc\,tg} D_0.$$

Le processus se résume en trois phases :

I. Afficher $C_A = 0$.

II. Élaborer l'écart ε tel que :

$$\varepsilon = \left|\overrightarrow{T} + \overrightarrow{NN'}\right| - \left|\overrightarrow{R}_x\right| = \left|\overrightarrow{T} + \overrightarrow{R}_x\right| - \left|\overrightarrow{R}_x\right|$$

pour l'annuler par réglage de C_{N_p}. A ce moment-là, on arrête ce réglage, car N′ se trouve en N'_0 centre de l'arc φ_{x_0} qui passe par l'origine, et, par conséquent, N se trouve sur φ_{x_0} (*fig.* 3).

TABLEAU.

	I	II	Observations
R_x	$\frac{R_A(1+D_0)^{1/2}}{2(R_A+R_B)}$	Inchangé	
l_x	$\frac{R_A}{R_A+R_B}$	Inchangé	Nous avions donné par erreur : $l_x = \frac{R_A}{2(R_A+R_B)}$
R_y	$\frac{[1+D_N D_x^2 + D_N^2 + D_x^2]^{1/2}}{2(D_x - D_N)}$	$\frac{1}{2}\frac{C_x(1+D_x^2)^{1/2}}{k_N(1+D_x^2)+C_x D_x}$	
l_y	1	$\frac{C_x}{[(C_x+k_N D_x)^2 + k_N^2]^{1/2}} \neq 1$	La corde limite fait avec $O\alpha$ un angle ϕ $\operatorname{tg}\phi = \frac{k_N}{C_x + k_N D_x}$
α_1	$\frac{R_B}{2(R_A+R_B)}$	$\frac{1}{2}\frac{C_x D_x}{k_N(1+D_x^2)+C_x D_x} - \frac{R_A}{R_A+R_B}$	
β_1	$\frac{1}{2}\left[\frac{1+D_x D_N}{D_x - D_N} - \frac{R_A D_0}{R_A+R_B}\right]$	$\frac{1}{2}\left[\frac{C_x}{k_N(1+D_x^2)+C_x D_x} - \frac{R_A D_0}{R_A+R_B}\right]$	

III. Il suffit ensuite d'amener N à l'origine le long de φ_{x_0} en augmentant C_A, ε initialement nulle prend alors une valeur négative, puis s'annule, de nouveau, lorsque l'équilibre final est atteint $(\overline{T} = 0)$.

Ce critère d'équilibrage rapide peut s'appliquer pour n'importe quelle valeur fixe de C_A de départ (phase I) à condition de prendre à la place du vecteur $\overrightarrow{R}_x$ un vecteur analogue dont on connaît les éléments puisque *la graduation de* φ_x *en valeur de* C_A *est également fixe*, c'est-à-dire, indépendante de C_{N_p}, C_x, D_x. En particulier, si maintenant nous partons en phase I avec C_A affichée à sa valeur maximale $C_{A\max}$, au cours de la phase II l'extrémité de $\overrightarrow{T}$ que nous désignerons par N_M se déplace sur un arc φ_{y_M} centré à la graduation $C_{A\max}$ sur Γ_y (dans le cas de $C_A = 0$, N se déplace sur l'arc φ_{y_0} centré à la graduation $C_A = 0$, c'est-à-dire $x = 0$ de l'arc Γ_y). Si N'_M est le centre de l'arc φ_x passant par N_M, à chaque instant le vecteur $\overrightarrow{N_M N'_M}$ reste équipollent à un vecteur bien défini $\overrightarrow{R}_{xM}$ tel que

$$\left|\overrightarrow{R}_{xM}\right| = \left|\overrightarrow{R}_x\right| \quad \text{et} \quad \left(\overrightarrow{O\alpha}, \overrightarrow{R}_{xM}\right) = -\Theta.$$

L'angle Θ peut se calculer aisément en graduant φ_x en valeur de C_A

$$\Theta = \theta + 2\,\mathrm{Arc\,tg}\,\frac{R_A R_B C_{A\,\max}\omega}{D_0 R_A R_B C_{A\,\max}\omega + (1 + D_0^2)\,(R_A + R_B)}.$$

Pour arrêter N'_M en N'_0 il suffira d'annuler la fonction de commutation

$$\varepsilon_M = \left|\vec{T} + \vec{R}_{x_M}\right| - \left|\vec{R}_x\right|$$

et la phase III amènera N_M à l'origine le long de φ_{x_0} par décroissement de C_A.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3. — Cas $R_A = R_B$.

3. *Signes de* ε *et* ε_M. — Désignons par C et D les valeurs indiquées par le pont à l'équilibre (C se lit sur le cadran C_{N_p} et D sur celui de C_A gradué directement en valeur de D).

En phase II, les points N' et N'_M décrivent l'arc Γ_x qui coupe le cercle γ de rayon R_x et de centre O en deux points, l'un à gauche correspondant à $y = \infty$, l'autre correspondant à l'équilibre, c'est-à-dire $C_{N_p} = C$. Sur la figure 3, nous avons schématisé les portions utiles des arcs par un gros trait.

On voit donc

$$\varepsilon = \varepsilon_M = \left|\overrightarrow{ON'}\right| - R_x > 0 \quad \text{si } C_{N_p} < C;$$
$$< 0 \quad \text{si } C_{N_p} > C;$$
$$= 0 \quad \text{si } C_N = C.$$

En phase III, dans le cas de départ $C_A = 0$, N' parcourt l'arc φ'_{x_0} obtenu à partir de φ_{x_0} par une translation de valeur $\vec{R}_x$ (*fig.* 3)

$$\varepsilon = \left|\overrightarrow{ON'}\right| - R_x < 0 \quad \text{si } D > C_A R_A \omega;$$
$$> 0 \quad \text{si } D < C_A R_A \omega;$$
$$= 0 \quad \text{si } D = C_A R_A \omega.$$

Dans le cas de départ $C_{A\,max}$, N'_M décrit l'arc φ'_{xM} (*fig.* 3) obtenu à partir de φ_{x_0} par la translation de valeur $\vec{R}_{xM}$

$$\varepsilon_M = |\overrightarrow{ON'_M}| - R_x > 0 \quad \text{si } D > R_A C_A \omega;$$
$$< 0 \quad \text{si } D < R_A C_A \omega;$$
$$= 0 \quad \text{si } D = R_A C_A \omega.$$

4. *Optimalisation de la précision.* — L'étude de la précision se ramène à celle de l'intersection des cercles γ et Γ_x pour la phase II, des cercles γ et φ'_{x_0} ou γ et φ'_{xM} pour la phase III. Si l'erreur commise sur C est la même pour les deux points de départ, celle commise sur D dépend de la valeur de celle-ci et du point C_A choisi pour la phase I.

Une étude complète de la précision montre que l'erreur ΔD est inversement proportionnelle à la corde commune de γ et φ'_{x_0} pour le départ $C_A = 0$, et de γ et φ'_{xM} pour l'autre point de départ. On pourra donc optimaliser la précision en choisissant d'après le critère suivant :

D plus près de $C_{A\,max} R_A \omega$ que de O $\rightarrow$ $C_A = O$;
D plus près de O que de $C_{A\,max} R_A \omega$ $\rightarrow$ $C_A = C_{A\,max}$.

Technologiquement, les déphasages $-\theta$ et $-\Theta$ se font par variation d'une résistance dans un pont déphaseur. Donc, passer de $-\theta$ à $-\Theta$ correspond simplement à manœuvrer un commutateur insérant dans le circuit une résistance série additionnelle fixe. Cette commutation peut se faire à n'importe quel moment de l'équilibrage, mais comme ε est identique à ε_M en phase II, c'est au cours de la phase III qu'elle est utilisée pour augmenter la précision ([4]).

Il est à remarquer que ε et ε_M sont de signes contraires en phase III, et, de ce fait, lorsqu'on utilise ε pour attaquer un asservissement de position, le passage de ε en ε_M doit être accompagné d'une inversion de signes pour respecter le sens de rotation du circuit C_A.

5. *Point délicat.* — Toute notre théorie se base sur l'hypothèse d'une impédance infinie aux bornes de sortie du pont. Or, en général, par construction, les ponts présentent, entre ces bornes, non seulement une capacité parasite importante, mais également une résistance de fuite parasite, qui peut être assez faible. Il faut donc chercher à éliminer l'influence de cette impédance indésirable qui déforme les réseaux d'arcs de cercles.

Dans une prochaine Note, nous décrirons le réseau correcteur spécial, que nous avons monté, et essayé avec de très bons résultats.

(*) Séance du 27 octobre 1965.
(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3585.
(2) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2977.
(3) *Catalogue R de General Radio.*
(4) Brevet déposé le 22 septembre 1965 sous le n° 2154.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et de Servomécanisme de l'E.N.S.M., 3, rue du Maréchal-Joffre, Nantes.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Influence de la fonction de distribution des électrons sur le spectre des radiosources non thermiques.* Note (*) de Mme **Suzanne Souffrin** et Mlle **Nicole Chesnay**, présentée par M. André Lallemand.

Dans le cas d'une injection continue d'électrons ultra-relativistes, nous trouvons que la fonction de distribution électronique présente une partie croissante susceptible de provoquer des instabilités. D'autre part, les collisions dues aux électrons de grande énergie ne paraissent pas pouvoir expliquer l'ionisation.

Le rayonnement synchrotron radio de nombreux objets galactiques et extra-galactiques implique la présence d'électrons de haute énergie. Nous examinons l'influence de ces électrons sur l'ensemble de la fonction de distribution et l'effet de cette fonction sur le spectre.

A. Calcul de la fonction de distribution des électrons. — Nous supposons que dans l'intervalle d'énergie $[E_{min}, E_{max}]$ la fonction de distribution des électrons est de la forme $kE^{-(2\alpha+1)}$. Nous classons les électrons d'énergie inférieure à E_{max} en quatre catégories : 1° Les électrons relativistes d'énergie supérieure à E_{min} responsables du spectre synchrotron; 2° Les électrons primaires ralentis; 3° Les électrons secondaires; 4° Les électrons de basse énergie dont la fonction de distribution est pratiquement maxwellienne.

Pour chacune de ces catégories, nous appellerons $N_i(E)\,dE$ ($i = 1, 2, 3, 4$) le nombre d'électrons par centimètre cube, d'énergie comprise entre E et $E + dE$. Nous calculons successivement la contribution de chaque catégorie à la fonction de distribution dans le cas des filaments de la nébuleuse du Crabe et envisageons l'extension à d'autres sources.

1° *Électrons synchrotrons.* — Nous adoptons un diamètre apparent $D = 5'$, une distance $R = 1100$ pc, les valeurs $\alpha = 0,20$, $B = 5.10^{-4}$ gauss et $F_\nu = 10^{-20}$ ergs.cm^{-2} s^{-1} (c/s)$^{-1}$ à $\lambda = 30$ cm. En utilisant la formule $F_\nu = 1,35.10^{-22}\ a(\alpha) k B^{\alpha+1} (6,26.10^{18})^\alpha \nu^{-\alpha}\ R^3/D^2$ avec $a(\alpha) = 0,15$ [Ginzburg et Syrovatskii (1)], on trouve $N_1(E) = 0,5.10^{-8}\ E^{-1,4}$ erg^{-1} cm^{-3}. Le spectre radio ne présentant pas de coupure vers les grandes longueurs d'onde, nous avons choisi $E_{min} = 0,6.10^{-4}$ ergs, énergie qui correspond à la longueur d'onde de 30 m.

2° *Électrons primaires ralentis.* — Si on admet que la fonction de distribution est stationnaire (ce qui implique une injection continue d'électrons relativistes), on peut écrire $(d/dE)(N_2(E)\ F(E)) = 0$ ou $N_2(E)\,F(E) = N(E_{min})\,F(E_{min})$. F(E) est le taux de ralentissement par collisions et par effet de bremsstrahlung, l'effet Compton inverse et le rayonnement synchrotron étant ici négligeables. Les formules donnant F(E) sont empruntées à Ginzburg et Syrovatskii (1). Nous avons pris $N_e = 10^3$ dans les filaments.

Pour $m_0 c^2 < E < E_{min}$, F(E) est sensiblement constant :

$$N_2(E) \simeq 0{,}4 \cdot 10^{-2}\ \text{cm}^{-3} \cdot \text{erg}^{-1}.$$

Pour $E < m_0 c^2$, $F(E) \sim E^{-1/2}$: $N_2(E) \simeq 7\, E^{1/2}\ \text{cm}^{-3}\ \text{erg}^{-1}$.

3° *Électrons secondaires.* — Dans chaque intervalle d'énergie, le nombre d'électrons secondaires étant stationnaire, on peut écrire

$$\frac{d}{dE}(N_3(E)\,F(E)) = N_H \int_{\chi_{ion}+E}^{\infty} \sigma(E, \eta)\, v\, N(\eta)\, d\eta,$$

où E est l'énergie de l'électron éjecté par ionisation et η l'énergie de l'électron incident; $N(\eta)$ représente la fonction de distribution des électrons synchrotrons et primaires ralentis, N_H le nombre d'atomes d'hydrogène par centimètre cube et v la vitesse des électrons (on prend $v = c$ pour $E > m_0 c^2$). Pour la section d'ionisation $\sigma(E, \eta)$, nous avons utilisé la formule classique

$$\sigma(E, \eta)\, d\eta = \frac{\pi e^4}{\eta}(E + \chi_{ion})^{-2}\, d\eta.$$

Le calcul montre que les électrons secondaires sont créés essentiellement par des électrons primaires d'énergie supérieure à $m_0 c^2$. L'intégration donne $N_3(E) \simeq 0{,}3 \cdot 10^{-6}\ E^{-1/2}\, N_H/N_e\ \text{cm}^{-3} \cdot \text{erg}^{-1}$.

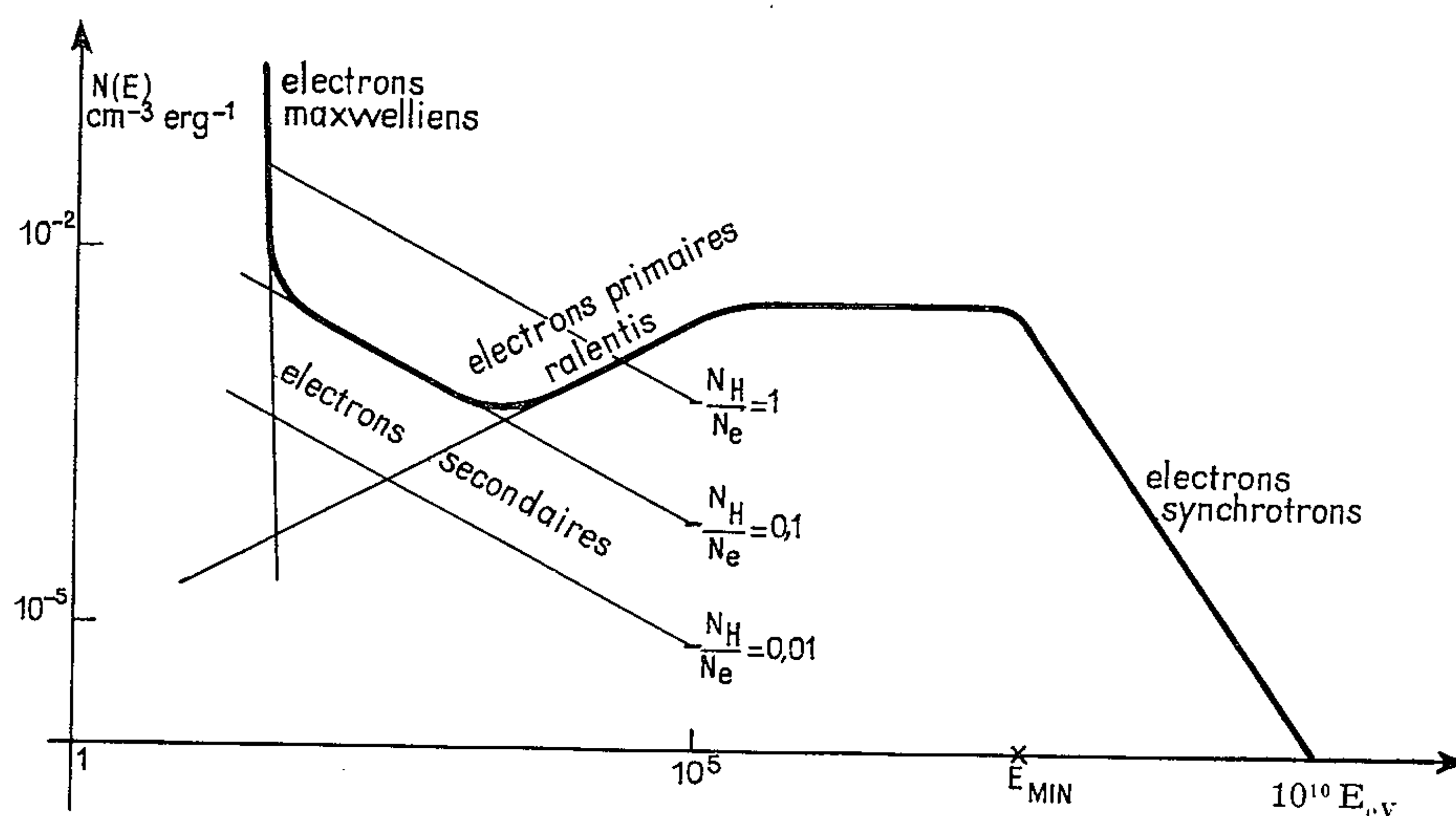
4° *Électrons « maxwelliens ».* — Aux faibles énergies, la fonction de distribution est maxwellienne. Appelons $N_4(E)$ la fonction mawxellienne extrapolée à toutes les énergies. La température $T_e = (2k/3\,N_e)\int_0^{\infty} N_4(E) \cdot E\, dE$ peut être déduite des rapports d'intensité des raies interdites d'un même ion. D'après Woltjer ([2]), cette température correspond environ à 1 eV.

La distribution représentée sur la figure est la somme $N_2 + N_3 + N_4$ pour $E < E_{min}$. On voit que pour une énergie donnée, une seule catégorie d'électrons est déterminante. La contribution des électrons secondaires devient importante au-dessus de 20 eV et dépend du coefficient d'ionisation. Au-delà d'énergies de l'ordre de 1 keV, la courbe présente un second maximum. Il est à remarquer que dans la partie croissante de N(E) précédant le maximum secondaire, l'exposant de E est légèrement inférieur à 1/2. La stabilité microscopique de la fonction de distribution est donc faible dans cet intervalle, l'instabilité apparaissant pour la valeur 1/2 de l'exposant. Des calculs tenant compte des pertes par ionisation et excitation d'éléments autres que l'hydrogène pourraient conduire à un exposant supérieur à 1/2.

En modifiant le spectre synchrotron radio (pente, intensité, longueur d'onde de la coupure), on constate que la fonction de distribution conserve une forme à deux maximums. Cette forme est donc générale pour une injection continue d'électrons ultra-relativistes.

B. INFLUENCE DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION. — 1° *Bremsstrahlung.* — Calculons le rayonnement émis par effet de bremsstrahlung dans la nébuleuse du Crabe. Avec la fonction de distribution calculée, en utilisant la formule donnée par Elwert [3], on trouve pour 10^{18} c/s $< \nu < 10^{22}$ c/s un spectre à peu près plat : $I_\nu \simeq 2.10^{-36}$ ergs.cm^{-2}.s^{-1} (c/s)$^{-1}$. Cette valeur est très inférieure à la valeur observée pour $\nu = 10^{19}$ c/s [5.10^{-27} ergs.cm^{-2}.s^{-1} (c/s)] [Clark [4]].

2° *Amplification.* — L'amplification éventuelle des premières harmoniques du rayonnement gyromagnétique ne peut être observée à cause de la coupure ionosphérique. D'autre part, Bohm et Gross [5] ont décrit un mécanisme qui peut engendrer des ondes de plasma cohérentes à partir



d'une fonction de distribution instable du type décrit ci-dessus. Mais les ondes électromagnétiques obtenues à partir de ces ondes de plasma ont des fréquences voisines de la fréquence de plasma et seraient également inobservables.

3° *Influence des collisions sur l'état d'ionisation.* — Le spectre des filaments de la nébuleuse du Crabe ainsi que ceux de nombreuses radiosources non thermiques présente des raies de forte excitation, comme [O III], [N_e III], H_e II, etc. Considérons le cas de l'oxygène. La fonction de distribution est maxwellienne jusqu'à des énergies de l'ordre de 20 eV. On peut donc admettre que l'excitation des raies interdites du visible est due à des collisions avec les électrons « maxwelliens ». Si l'ionisation est due aux collisions, celle de O I proviendra des électrons thermiques, tandis que l'ionisation de O II sera due aux électrons non thermiques. On trouve un taux d'ionisation de O II de l'ordre de 8.10^{-18} cm^{-3}.s^{-1} (venant essentiellement des électrons primaires ralentis) alors qu'une fonction maxwellienne $T_e = 1$ eV aurait donné 4.10^{-21} cm^{-3}.s^{-1}. D'autre part, les taux de recombinaisons relatifs à O II $\rightarrow$ O I et O III $\rightarrow$ O II

ne sont pas modifiés par rapport au cas maxwellien. Le rapport O II/O I est donc le même que dans le cas maxwellien tandis que le rapport O III/O II, est de l'ordre de $0,3.10^{-8}$.

C. CONCLUSIONS SUR LES CONDITIONS D'EXCITATION DANS LES RADIOSOURCES NON THERMIQUES. — Les calculs précédents montrent que dans le cas des filaments de la nébuleuse du Crabe les collisions avec les électrons non maxwelliens ne sont pas suffisantes pour provoquer l'ionisation. Cependant on peut expliquer l'état d'ionisation par le rayonnement ultraviolet et X. Prenons par exemple le cas d'un filament illuminé par le rayonnement ultraviolet et X observé, supposé provenir du centre de la nébuleuse. L'équilibre d'ionisation donne, en utilisant la formule de Kramers : O I/O II $\simeq$ 0,06; O II/O III $\simeq$ 1; O III/O IV $\simeq$ 2,8; O IV/O V $\simeq$ 8. L'oxygène sera surtout sous la forme O II et O III, ce que confirment les observations.

Dans le cas des autres radiosources non thermiques, le rayonnement ultraviolet et X est peu ou pas connu. En extrapolant le rayonnement visible, on est amené à penser qu'il est souvent insuffisant pour expliquer l'ionisation. Quant aux collisions avec les électrons non maxwelliens, elles semblent ne pouvoir conduire à des résultats positifs que si la coupure inférieure des électrons injectés est beaucoup plus petite que celle que nous avons choisie dans ces calculs.

(*) Séance du 11 octobre 1965.
(1) V. L. GINZBURG et S. I. SYROVATSKII, *The origin of cosmic rays*, Pergamon Press, 1964.
(2) L. WOLTJER, *B. A. N.*, 14, 1958, p. 39.
(3) G. ELWERT, *J. Geoph. Res.*, 66, 1961, p. 391.
(4) G. CLARK, *Phys. Rev. Lett.*, 14, 1965, p. 91.
(5) D. BOHM et E. P. GROSS, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1864.

(*Institut d'Astrophysique,*
98 *bis, boulevard Arago, Paris,* 14e).

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Fluides chargés inductifs de conductivité finie.* Note (*) de Mme **Yvonne Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

On montre que les équations des fluides chargés inductifs relativistes, de conductivité finie, telles qu'elles ont été obtenues par G. Pichon (1) à partir du tenseur d'impulsion-énergie non symétrisé, forment un système hyperbolique non strict au sens de J. Leray et Y. Ohya (4).

1. Équations. — Nous les écrirons, comme l'a fait G. Pichon dans une métrique hyperbolique normale donnée $g_{\alpha\beta}dx^\alpha dx^\beta$,

$$\nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0 \qquad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3), \tag{1}$$

où $T^{\alpha\beta}$ est le tenseur d'impulsion-énergie non symétrisé. Négligeant les phénomènes de conduction thermique et viscosité (6) on a (2)

$$T^{\alpha\beta} = (\rho + p)\, u^\alpha u^\beta - p g^{\alpha\beta} + \tau^{\alpha\beta}$$

(ρ, densité; p, pression; u^α, vitesse unitaire; $u^\alpha u_\alpha = 1$).

Le tenseur de Maxwell non symétrique $T^{\alpha\beta}$ est

$$\tau^{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g^{\alpha\beta} (G^{\lambda\mu} H_{\lambda\mu}) - G^{\rho\alpha} H_\rho{}^\beta \tag{2}$$

($H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$, tenseurs champs électrique-induction magnétique et champ magnétique-induction électrique, définissant deux 2-formes extérieures H et G). Les lois de l'induction se traduisent par (3)

$$\mu G_{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta} + (1 - \varepsilon\mu)\, u^\gamma (H_{\gamma\alpha} u_\beta - H_{\gamma\beta} u_\alpha). \tag{3}$$

Les coefficients d'induction ε et μ seront supposés constants.

Aux équations (1) sont à adjoindre les équations de Maxwell :

$$dH = 0, \tag{4}$$

$$\nabla_\alpha G^{\alpha\beta} = J^\beta = \gamma u^\beta + \sigma u^\alpha H^\beta{}_\alpha + b P^\beta, \tag{5}$$

où J^β, courant électrique; γ, densité de charge; σ, conductivité; b rend compte de l'effet Hall; P_β, vecteur de Poynting; $\mu P_\alpha = H^{\sigma\rho} H_{\rho\alpha} u_\sigma$.

L'équation de Maxwell (5) entraîne la condition de conservation

$$\nabla_\beta J^\beta = 0. \tag{IV}$$

Toute solution (1), (4), (5) vérifie « l'équation de continuité »

$$u_\beta \nabla_\alpha T^{\alpha\beta} \equiv \nabla_\alpha[(\rho + p)\, u^\alpha] - u^\alpha \partial_\alpha p + J^\lambda u^\beta H_{\lambda\beta} + (1 - \varepsilon\mu)\, P^\alpha u^\beta \nabla_\beta u_\alpha = 0 \tag{II}$$

et les « équations du mouvement » (on pose $\gamma^{\alpha\beta} = g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta$)

$$\gamma^\beta_\alpha \nabla_\lambda T^{\lambda\alpha} \equiv (\rho + p)\, u^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - \gamma^{\alpha\beta} \{ \partial_\alpha p - J^\lambda H_{\lambda\beta} - (1 - \varepsilon\mu)\, P_\lambda \nabla_\alpha u^\lambda \} = 0. \tag{I}$$

L'équation (4) admet localement pour solution générale (φ 1-forme)

$$H = d\varphi, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad H_{\alpha\beta} = \partial_\alpha \varphi_\beta - \partial_\beta \varphi_\alpha.$$

Nous remplacerons l'équation de Maxwell (5) (pour mettre en évidence le problème d'évolution, bien posé (7)) par :

$$\text{(III)} \qquad \nabla_\alpha G^{\alpha\beta} - \frac{1}{\mu} g^{\beta\rho} \partial_\rho (\delta\varphi) = J^\beta,$$

où $G_{\alpha\beta}$ s'exprime en fonction de $H_{\alpha\beta} = \partial_\alpha \varphi_\beta - \partial_\beta \varphi_\alpha$ par (3) et où $\delta\varphi \equiv -\nabla_\alpha \varphi^\alpha$ est le premier membre de la condition de normalisation de Lorentz ($\delta\varphi = 0$).

Nous supposerons ρ fonction connue de p ainsi que σ et b.

Nous allons considérer le système des 10 équations aux dérivées partielles (I), (II), (III) et (IV) pour les 10 inconnues u^α, p, φ_α, γ ([7]).

2. Étude du système différentiel obtenu. — Désignons par v^{I} une quelconque des inconnues u^α, p, φ_α, γ le système (I), (II), (III), (IV) s'écrit sous forme d'un système quasi linéaire au sens de Leray (avec les indices $n_{\mathrm{J}} = 0$) (4) :

$$(2.1) \qquad h_{\mathrm{I}}^{\mathrm{J}}(\mathrm{D}^{m_{\mathrm{II}}-1} v^{\mathrm{II}}, \tilde{\mathrm{D}}^{m_{\mathrm{I}}}) v^{\mathrm{I}} + b^{\mathrm{J}}(\mathrm{D}^{m_{\mathrm{II}}-1} v^{\mathrm{II}}) = 0,$$

où D^m désigne l'ensemble des dérivations partielles d'ordre $\leq m$, $\tilde{\mathrm{D}}^m$ l'ensemble des dérivations partielles d'ordre m. $h_{\mathrm{I}}^{\mathrm{J}}$ désigne donc un opérateur différentiel homogène d'ordre m_{I} (qui peut être nul) qu'on appelle partie principale relative à l'inconnue v^{I} dans l'équation E^{J}. Les indices m_{I} (m_{I} est associé à v^{I}) sont ici :

$$(2.2) \qquad \begin{cases} m(u^\alpha) = m(p) = m(\gamma) = 1, \\ m(\varphi_\lambda) = 2. \end{cases}$$

Les parties principales relatives aux inconnues φ_λ dans les équations (I) et (II) sont alors nulles, de même que celles relatives à γ dans toutes les équations [autres que (IV)].

Posons, suivant Leray (ici $\mathrm{N} = 10$) (5)

$$h = \text{dét}\, h_{\mathrm{I}}^{\mathrm{J}} = \sum_{\pi} \operatorname{Sign} \pi \, h^1_{\pi(1)} \ldots h^{\mathrm{N}}_{\pi(\mathrm{N})},$$

où π désigne une permutation quelconque des entiers $1, \ldots, \mathrm{N}$.

On constate que h a même partie principale (d'ordre 14) que le produit d'opérateurs $\hat{h} = (u^\lambda \partial_\lambda)\, h_1 h_2$, où h_1 et h_2 sont respectivement les déterminants des parties principales des inconnues u^α, p dans les équations (I), (II) et φ_α dans les équations (III). Le calcul de ces déterminants [*cf.* détermination des caractéristiques dans G. Pichon ([1])] montre qu'ils ont même partie principale :

pour h_1 que

$$\hat{h}_1 = (\rho + p)^4 (u^\alpha \partial_\alpha)^3 \left\{ g^{\alpha\beta} - \left(1 - \frac{d\rho}{dp}\right) u^\alpha u^\beta + \frac{1 - \varepsilon\mu}{\rho + p} \left(1 + \frac{d\rho}{dp}\right) \mathrm{P}^\beta u^\alpha \right\} \partial_\alpha \partial_\beta,$$

pour h_2 que

$$\hat{h}_2 = \frac{\varepsilon\mu}{\mu^4} (g^{\alpha\beta} \partial_\alpha \partial_\beta)^2 \{ (g^{\lambda\mu} - (1 - \varepsilon\mu)\, u^\lambda u^\mu)\, \partial_\lambda \partial_\mu \}^2.$$

Le polynome caractéristique $\tilde{h}$ n'étant pas identiquement nul le système considéré est régulier au sens de Cauchy-Kovalewski généralisé par Leray-Garding. Montrons qu'il est hyperbolique non strict au sens de Leray-Ohya.

3. Hyperbolicité non stricte. — *a. Chaque opérateur figurant en facteur dans $\hat{h}$ est hyperbolique strict*, sous les hypothèses toujours vérifiées physiquement $\varepsilon\mu > 0$, $d\rho/dp > 0$. Les cônes caractéristiques associés à ces opérateurs s'écrivent en effet, dans un repère propre orthonormé $\vec{e}_0 = \vec{u}$, d'axe $\vec{e}_1$ colinéaire à $\vec{P}$:

$$(3.1)\quad \begin{cases} (C_0) & X_0 = 0, \\ (C_1) & (X_0)^2 - \sum_{i=1}^{3} (X_i)^2 = 0, \\ (C_2) & \varepsilon\mu (X_0)^2 - \sum_{i=1}^{3} (X_i)^2 = 0, \\ (C_3) & \dfrac{d\rho}{dp}(X_0)^2 - \sum_{i=1}^{3} (X_i)^2 + \dfrac{1-\varepsilon\mu}{\rho+p}\left(1+\dfrac{d\rho}{dp}\right) P X_0 X_1 = 0. \end{cases}$$

b. On désigne par $\Gamma_i (i = 1, 2, 3)$ l'intérieur d'un cône C_i (toute droite passant par un point de Γ_i coupe C_i en deux points distincts), par Γ_0 l'espace temps privé du plan C_0. Pour un vecteur u^α orienté dans le temps, et si $\varepsilon\mu \geqq 1$ (toujours vérifié physiquement), on a

$$(3.2)\quad \Gamma_0 \cap \Gamma_1 = \Gamma_1, \qquad \Gamma_0 \cap \Gamma_2 = \Gamma_2, \qquad \Gamma_2 \cap \Gamma_1 = \Gamma_1.$$

L'intersection $\Gamma_1 \cap \Gamma_3$ n'est jamais vide (contient la droite $X_i = 0$). C_1 et C_3 se coupent suivant deux droites si l'on n'a pas

$$(3.3)\quad \left|\frac{d\rho}{dp} - 1\right| (\rho + p)\left(1 + \frac{d\rho}{dp}\right) \geqq (\varepsilon\mu - 1) P.$$

Si l'inégalité (3.3) est vérifiée, C_1 et C_3 ne se coupent pas et

$$(3.4)\quad \Gamma_1 \cap \Gamma_3 = \Gamma_1 \qquad \text{si} \quad \frac{d\rho}{dp} \geqq 1.$$

L'inégalité (3.4) est en général supposée vérifiée par tout fluide relativiste, nous supposons dans la suite que (3.3) l'est aussi (ce qui assure des vitesses de propagation inférieures à la vitesse de la lumière).

Il résulte de *a* et *b* que *h a même partie principale que le produit des $p = 4$ opérateurs hyperboliques*

$$a_1 = (\rho + p)^4 \varepsilon^4 \mu^3 u^\alpha \partial_\alpha,$$

$$a_2 = u^\alpha g^{\lambda\mu}\left(g^{\rho\sigma} + u^\rho u^\sigma\left(\frac{d\rho}{dp} - 1\right) + \frac{1-\varepsilon\mu}{\rho+p}\left(1 + \frac{d\rho}{dp}\right) P^\rho u^\sigma\right) \partial^5_{\alpha\lambda\mu\rho\sigma},$$

$$a_3 = u^\alpha (g^{\lambda\mu} - (1 - \varepsilon\mu)\, u^\lambda u^\mu)\, \partial^3_{\alpha\lambda\mu},$$

$$a_4 = u^\alpha g^{\lambda\mu} (g^{\rho\sigma} - (1 - \varepsilon\mu)\, u^\rho u^\sigma)\, \partial^5_{\alpha\lambda\mu\rho\sigma}.$$

c. Soit H_J^K le mineur relatif à h_K^J dans le déterminant h :

$$H_J^K = (-1)^{J+K} \sum_{\pi'} \operatorname{sign} \pi' \, h^1_{\pi'(1)} \ldots h^{J-1}_{\pi'(J-1)} h^{J+1}_{\pi'(J+1)} \ldots h^N_{\pi(N)}.$$

Soit $\tilde{H}_J^K$ (opérateur homogène d'ordre $14\text{-}m_K$) la partie principale de H_J^K. Toute solution de (2.1) vérifie

$$\tilde{H}_J^K(D^{m_{II}-1}\varphi^{II}, \tilde{D}^{14-m_K})\{h_I^J(D^{m_{II}-1}\varphi^{II}, \tilde{D}^{m_I})\varphi^I + b^J(D^{m_{II}-1}\varphi^{II})\} = 0.$$

C'est-à-dire un système quasi linéaire diagonal (*cf.* 2.2) :

$$\tilde{h}(D^{\mu_{II}-\nu_K-1}\varphi^{II}, \tilde{D}^{\mu_K-\nu_K})\varphi^K + B^K(D^{\mu_{II}-\nu_K-1}\varphi^{II}) = 0, \tag{3.4}$$

où, quel que soit K, $\tilde{h}$ peut s'écrire

$$\tilde{h} = a_1 a_2 a_3 a_4 + f(D^{\mu_{II}-\nu_K-1}\varphi^{II}, D^{13}), \qquad \mu_{II} = 14 + m_{II}, \qquad \nu_K = m_K,$$

le système (3.4) vérifie les hypothèses de Leray-Ohya.

Le système (I), (II), (III), (IV) est hyperbolique non strict au sens de Leray-Ohya, avec un indice de Geney $\alpha = [p/(p-1)] = 4/3$, d'après la démonstration précédente. Une mise en facteur de $(u^\alpha \partial_\alpha^\lambda)^2 (g^{\lambda\mu} - (1-\varepsilon\mu)\, u^\lambda u^\mu)\partial^2_{\lambda\mu}$ dans tous les H_J^K permet de ramener le nombre p à 2 et l'indice $\alpha = [p/(p-1)]$ à 2 : le problème de Cauchy pour ce système a donc en fait une solution et une seule dans une classe de Geney d'indice 2, dont le domaine d'influence est déterminé par le cône élémentaire Γ_1. Nous expliciterons prochainement, en termes plus généraux les méthodes utilisées ici.

Quand $\varepsilon\mu = 1$, $C_1 = C_2$, et $(g^{\lambda\mu}\partial^2_{\lambda\mu})^3$ $(u^\alpha \partial_\alpha)^2$ se met en facteur dans les H_J^K : le système est toujours hyperbolique non strict avec $\alpha = 2$, il devient hyperbolique strict si $b = \sigma = 0$, les H_J^K contenant alors $(g^{\lambda\mu}\partial^2_{\lambda\mu})^3$ $(u^\alpha \partial_\alpha)^3$: on retrouve un résultat de travaux antérieurs (mais sans supposer la constance dans le fluide du rapport γ/ρ^*)

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) G. Pichon, *Ann. Inst. Poincaré*, 1964.
(2) A. Lichnerowicz, Cours Collège de France, 1964-1965; *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2143.
(3) Pham Mau Quan, *J. Rat. Mech. An.*, 1956.
(4) J. Leray, *Hyperbolic differential equation*, Princeton, 1951.
(5) J. Leray et Y. Ohya, *Systèmes non linéaires hyperboliques non stricts*, Collège de France, 1965.
(6) Nous publierons prochainement, en collaboration avec M. Pham Mau Quan, une Note tenant compte des phénomènes thermodynamiques.
(7) Nous montrons ailleurs que, moyennant des conditions initiales, une solution de ce système vérifie les équations primitives (1) et (5).

(16, *avenue d'Alembert, Antony, Seine.*)

RELATIVITÉ. — *Rayonnement d'une particule et loi du mouvement. Comparaison entre la Relativité générale et une méthode phénoménologique.* Note (*) de Mlle **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Louis de Broglie.

La détermination du mouvement de particules de masses finies dans un champ de gravitation extérieur (non donné) est en principe très différente selon qu'on l'effectue en Relativité générale ou dans une théorie minkowskienne du champ de gravitation. Les conditions de coordonnées (1), l'identité masse grave-masse inerte jouent en effet un rôle fondamental dans les méthodes issues de la Relativité générale. Dès qu'on tient compte de la radiation gravitationnelle qui — on le sait — ne peut plus être une simple correction radiative (réaction des sources), les méthodes, les résultats et aussi les difficultés spécifiques des deux types de théories semblent se présenter de façon très différente. Nous nous proposons de les comparer ici.

En Relativité générale, en utilisant une méthode applicable aux mouvements rapides (fast approximation method), P. Havas et J. N. Goldberg (2) ont obtenu les équations

$$(1)\qquad m_i \eta_{\mu\rho} \dot{v}_i^\rho + \frac{11}{3} G m_i^2 \eta_{\mu\rho} (\ddot{v}_i^\rho - v_i^\rho \eta_{\alpha\beta} v_i^\alpha \ddot{v}_i^\beta)$$
$$= \frac{1}{2} m_i (\partial_{i\mu}\, {}^i_1 g^{\mathrm{ret}}_{\alpha\beta}) v_i^\alpha v_i^\beta - m_i \frac{d}{d\tau_i} \left({}^i_1 g^{\mathrm{ret}}_{\mu\rho} v_i^\rho - \frac{1}{2} \eta_{\mu\rho} v_i^\rho\, {}^i_1 g^{\mathrm{ret}}_{\alpha\beta} v_i^\alpha v_i^\beta \right),$$

tout à fait semblables à celles obtenues par Dirac (3) pour le mouvement d'une charge dans un champ électromagnétique extérieur

$$(2)\qquad m_i \eta_{\mu\rho} \dot{v}_i^\rho - \frac{2}{3} e^2 \eta_{\mu\rho} (\ddot{v}_i^\rho - v_i^\rho \eta_{\alpha\beta} v_i^\alpha \ddot{v}_i^\beta) = e v_i^\nu\, {}^i F^{\mathrm{ret}}_{\mu\nu}.$$

Toutefois, appliquées au problème des deux corps, les équations (1) conduiraient à un gain d'énergie du système. On peut se demander si de telles conclusions apparaîtraient dans une théorie minkowskienne où les ${}^i_1 g_{\alpha\beta}$ seraient les potentiels phénoménologiques rigoureux du champ de gravitation. Un problème de ce genre a été discuté par Havas (4) dans le cadre d'une déduction variationnelle proposée par Belinfante (5). Nous nous proposons de calculer ici les termes de radiation gravitationnelle dans une théorie basée sur un seul type d'interaction (tensorielle) et de comparer les conditions de renormalisation des masses avec les conditions correspondantes de l'électrodynamique classique (3).

Lois du mouvement et lois du champ dans une théorie phénoménologique. — Les lois du mouvement et les équations du champ se déduiront, à la fois, de la densité lagrangienne

$$(3)\qquad \mathcal{L} = \mathcal{L}_c - \mathcal{L}' = \mathcal{L}_c - \sum_{j=1}^{N} \int_{-\infty}^{+\infty} (L_p + L_i)\, \delta^4(x^\rho - z_j^\rho)\, d\tau_j,$$

$\mathcal{L}_c$ est le lagrangien relatif au champ pur. Si $\Psi_{\mu\nu}$ désigne un potentiel phénoménologique de gravitation ($\Psi_{\mu\nu,\rho} = \nabla_\rho \Psi_{\mu\nu}$; $\Psi_{,\rho} = \partial_\rho g^{\alpha\beta}\Psi_{\alpha\beta}$), nous nous limiterons, bien que ce ne soit pas nécessaire ([6]), à

$$(4) \qquad 2\chi\mathcal{L}_c = \sqrt{-g}\,(\Psi_{\mu\nu,\rho}\Psi^{\mu\nu,\rho} + k\Psi_{,\rho}\Psi^{,\rho}) \qquad (\Psi^{\mu\nu,\rho} = g^{\mu\alpha}g^{\nu\beta}g^{\rho\sigma}\Psi_{\alpha\beta,\sigma}).$$

χ et k sont des constantes arbitraires ($\mu, \nu, \ldots = 1, 2, 3, 0$).

$g_{\alpha\beta}$ désigne une métrique enclidienne $[R^\rho_{\mu\nu\sigma}(g) = 0]$. Dans (3), $\mathcal{L}'$ groupe le lagrangien relatif aux sources matérielles L_p et le terme d'interaction L_i entre le champ et les sources que nous supposerons constituées de N particules monopolaires

$$(5) \quad L_p = \frac{2\mu_j c^2}{h}(g_{\alpha\beta}\dot{z}^\alpha_j\dot{z}^\beta_j)^{\frac{h}{2}}; \qquad L_i = \mu_j c^2(g_{\alpha\beta}\dot{z}^\alpha_j\dot{z}^\beta_j)^{\frac{h}{2}}\,\Omega^2_j; \qquad \Omega^2_j = \varkappa\frac{M_j}{\mu_j}\,\frac{\Psi_{\mu\nu}\dot{z}^\mu_j\dot{z}^\nu_j}{g_{\rho\sigma}\dot{z}^\rho_j\dot{z}^\sigma_j} \quad ([7])$$

h est un coefficient numérique : L_p et L_i sont homogènes et de degré h par rapport à $\dot{z}^\alpha_j = dz^\alpha_j/d\tau_j$. Les z^α_j sont les coordonnées de la $j^{\text{ième}}$ particule. τ_j est un scalaire arbitraire paramétrisant la ligne d'univers de la $j^{\text{ième}}$ particule. δ^4 est le produit de quatre fonctions de Dirac. Les μ_j sont des coefficients, fonctions de τ_j, liés à la masse « inerte » des particules. Les M_j, également fonctions de τ_j, sont liés à la masse grave ([8]).

Les équations du mouvement d'une particule, obtenues par variation des coordonnées z^α_j de cette particule, sont les équations d'Euler correspondant au lagrangien $\mathcal{L}'$. Nous les désignerons symboliquement par $\Lambda_{j\alpha}(\equiv \delta\mathcal{L}'/\delta z^\alpha_j) = 0$. La multiplication contractée de $\Lambda_{j\alpha}$ par $\dot{z}^\alpha_j$ conduit à la condition

$$(6) \qquad \mu_j\left[\left(1 + \frac{h}{2}\Omega^2_j\right)^{\frac{2}{h}} g_{\alpha\beta}\dot{z}^\alpha_j\dot{z}^\beta_j\right]^{\frac{h-1}{2}} = \text{Cte} = m_j.$$

En portant (6) dans les équations d'Euler ($\Lambda_{j\alpha} = 0$), on obtient

$$(7) \qquad \frac{d}{d\tau_j}\,\frac{2\overline{g}_{j\alpha\beta}\dot{z}^\beta_j}{(g_{\gamma\delta}\dot{z}^\gamma_j\dot{z}^\delta_j)^{\frac{1}{2}}\left(1 + \frac{h}{2}\Omega^2_j\right)^{1-\frac{1}{h}}} - \frac{\dot{z}^\beta_j\dot{z}^\varepsilon_j\,\partial_{j\alpha}\overline{g}_{j\beta\varepsilon}}{(g_{\gamma\delta}\dot{z}^\gamma_j\dot{z}^\delta_j)^{\frac{1}{2}}\left(1 + \frac{h}{2}\Omega^2_j\right)^{1-\frac{1}{h}}} + \left(\frac{h}{2} - 1\right)\frac{(g_{\beta\gamma}\dot{z}^\beta_j\dot{z}^\gamma_j)^{\frac{1}{2}}\,\partial_{j\alpha}\Omega^2_j}{\left(1 + \frac{h}{2}\Omega^2_j\right)^{1-\frac{1}{h}}} = 0,$$

avec

$$(8) \qquad \overline{g}_{j\alpha\beta} = \left[1 + \left(\frac{h}{2} - 1\right)\Omega^2_j\right]g_{\alpha\beta} + \varkappa\frac{M_j}{\mu_j}\Psi_{\alpha\beta}; \qquad \partial_{j\alpha} = \frac{\partial}{\partial z^\alpha_j}.$$

Les équations du champ, déduites par variation des $\Psi_{\mu\nu}$ dans le lagrangien $\mathcal{L}$ sont alors, compte tenu de (6),

$$(9) \quad \eta^{\rho\sigma}\partial_\rho\partial_\sigma(\Psi^{\mu\nu} + k\eta^{\mu\nu}\Psi) = -\chi\varkappa\sum_{j=1}^{N}\int_{-\infty}^{+\infty} M_j c^2(\eta_{\alpha\beta}\dot{z}^\alpha_j\dot{z}^\beta_j)^{-\frac{1}{2}}\frac{m_j}{\mu_j}\,\frac{\dot{z}^\mu_j\dot{z}^\nu_j}{\left(1 + \frac{h}{2}\Omega^2_j\right)^{\frac{h-1}{h}}}\,\delta^4\,d\tau_j.$$

Celles-ci sont écrites, *après variations*, dans un système de coordonnées minkowskiennes $\eta_{\mu\nu}(-\delta_{pq}, \delta_{p0})$. Contrairement à ce qui a lieu en Rela-

tivité générale, l'ensemble formé par les conditions (6), (7), (9), *dépend du degré h du lagrangien par rapport aux* $\dot{z}^\alpha$.

Dans le cas $h = 1$ la condition (6) se simplifie et les masses μ_j des particules sont rigoureusement constantes. Nous les désignerons par m_j. Dans un système de coordonnées $\eta_{\mu\nu}$ et en paramétrisant en

$$(10) \qquad d\tau_j = ds_j = (\eta_{\alpha\beta}\, dz_j^\alpha\, dz_j^\beta)^{\frac{1}{2}},$$

les équations du mouvement (7) prennent la forme (si $v_j^\beta = dz_j^\beta / ds_j$) :

$$(11) \qquad m_j \frac{d}{ds_j}\left[\left(\eta_{\alpha\beta} + \varkappa \frac{M_j}{m_j} \Psi_{\alpha\beta}\right) v_j^\beta - \frac{\varkappa}{2} \frac{M_j}{m_j} \Psi_{\mu\nu} v_j^\mu v_j^\nu \eta_{\alpha\beta} v_j^\beta\right] = \frac{m_j}{2} v_j^\beta v_j^\varepsilon \partial_{j\alpha}\left(\varkappa \frac{M_j}{m_j} \Psi_{\beta\varepsilon}\right)$$

Quant aux équations de champ (9), linéaires pour $h = 1$, elles s'écrivent

$$(12) \qquad \square(\Psi^{\mu\nu} + k\eta^{\mu\nu}\Psi) = -\chi\varkappa \sum_{j=i}^{N} \int_{-\infty}^{+\infty} M_j c^2 v_j^\mu v_j^\nu \delta^4(x^\rho - z_j^\rho)\, ds_j \quad (^9).$$

L'intégration de cette équation d'onde s'effectue exactement comme en électrodynamique [3]. On obtient des potentiels retardés et avancés qu'on substitue dans les équations du mouvement (11). Pour renormaliser la masse, on utilise la méthode appliquée par Dirac en électrodynamique [3]. En désignant toute quantité de champ par Φ et par Φ_i le champ propre de la $i^{\text{ième}}$ particule, nous poserons

$$(13) \qquad \begin{cases} \Phi^{\text{ret}} = \Phi^{\text{sym}} + \frac{1}{2}(\Phi^{\text{ret}} - \Phi^{\text{av}}); & \Phi^{\text{sym}} = \frac{1}{2}(\Phi^{\text{ret}} + \Phi^{\text{av}}), \\ \Phi^{\text{ret}} = \Phi_i^{\text{ret}} + \sum_{j \neq i} \Phi_j^{\text{ret}} = \Phi_i^{\text{ret}} + {}^i\Phi^{\text{ret}}; & \Phi_i^{\text{ret}} = \Phi_i^{\text{propre}} + \Phi_i^{\text{rad}} \end{cases}$$

En calculant la limite de ces expressions sur la ligne d'univers de la $i^{\text{ième}}$ particule et en substituant dans (11), on obtient

$$(14) \qquad m_i \dot{v}_{i\alpha} + \varkappa M_i \frac{d}{ds_i}\left[{}^i\Psi_{\alpha\beta}^{\text{ret}} v_i^\beta - \frac{1}{2} {}^i\Psi_{\mu\nu}^{\text{ret}} v_i^\mu v_i^\nu v_{i\alpha}\right]$$
$$= \varkappa \frac{M_i}{2} v_i^\beta v_i^\varepsilon \partial_{i\alpha} {}^i\Psi_{\beta\varepsilon}^{\text{ret}} - \frac{10 + 42k}{3(1+4k)} \frac{\chi c^2}{16\pi} \varkappa^2 M_i^2 \eta_{\alpha\beta}[\ddot{v}_i^\beta - v_i^\beta(v_{i\rho} \ddot{v}_i^\rho)] + \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\chi c^2}{16\pi} \varkappa^2 \frac{M_i^2}{\varepsilon} \frac{1+3k}{1+4k} \dot{v}_{i\alpha}.$$

Le terme divergent a la même structure cinématique que le terme de masse (inerte). Il a donc l'effet d'une renormalisation de masse inobservable et nous introduirons la masse observée

$$(15) \qquad (m_0)_i = m_i - \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\chi c^2}{16\pi} \varkappa^2 M_i^2 \varepsilon^{-1} \left(\frac{1+3k}{1+4k}\right).$$

On comparera avec les résultats obtenus par De Witt et Brehme [10] en notant que l'analogue de la charge est ici la masse « grave ». Compte tenu de (15) les équations du mouvement (14) s'écrivent

$$(16) \qquad (m_0)_i \dot{v}_{i\alpha} + \frac{10 + 42k}{3(1+4k)} \frac{\chi c^2}{16\pi} \varkappa^2 M_i^2 \eta_{\alpha\beta}[\ddot{v}_i^\beta - v_i^\beta(v_{i\rho} \ddot{v}_i^\rho)]$$
$$+ \varkappa M_i \frac{d}{ds_i}\left[{}^i\Psi_{\alpha\beta}^{\text{ret}} v_i^\beta - \frac{1}{2} {}^i\Psi_{\mu\nu}^{\text{ret}} v_i^\mu v_i^\nu v_{i\alpha}\right] - \varkappa \frac{M_i}{2} v_i^\beta v_i^\varepsilon \partial_{i\alpha} {}^i\Psi_{\beta\varepsilon}^{\text{ret}} = 0,$$

avec

$$(17)\qquad {}^{i}\Psi^{\text{ret}}_{\alpha\beta} = -\frac{\chi c^2}{4\pi}\varkappa \sum_{j\neq i}\left[\frac{M_j\left(\eta_{\alpha\mu}\eta_{\beta\nu}v^{\mu}_{j}v^{\nu}_{j} - \dfrac{k}{1+4k}\eta_{\alpha\beta}\right)}{\eta_{\rho\sigma}(x^{\rho}-z^{\rho}_{j})\,v^{\sigma}_{j}}\right]_{\text{ret}}.$$

Pour que les équations (16) se réduisent aux équations de Newton, en première approximation, la masse grave M_i étant alors assimilable à la masse renormalisée $(m_0)_i$, les constantes doivent vérifier la relation $8\pi G(1+4k) = \chi c^4 \chi^2(1+3k)$.

L'avance observée des périhélies planétaires, exige

$$(18)\qquad 4\times\chi c^4\varkappa^2 - 8\pi G = 6\times 8\pi G \quad \text{ou} \quad \chi c^4\varkappa^2 = 14\pi G \ \text{(}^{11}\text{)}.$$

L'ensemble de ces conditions entraîne $k = -3/5$ [12]. Au contraire, si l'on rapproche les équations (16) des résultats obtenus en Relativité générale [2] ($k = -1/2$, $\varkappa = 1$, $\chi c^4 = 16\pi G$), on obtient alors 7/6 de la valeur expérimentale de l'avance du périhélie. Avec ces valeurs de χ et de k, le terme de rayonnement prend l'expression 11/3,

$$G c^{-2} M_i^2 [\ddot{v}_{i\alpha} - v_{i\alpha}(v_{i\rho}\ddot{v}_i^{\rho})].$$

Les résultats (16) sont comparables à ceux obtenus par Havas [4] mais le développement effectué ici ne considère qu'un seul type d'interaction tensorielle entre le champ et les sources. La renormalisation (15), analogue à celle qui intervient en électrodynamique, est permise ici par la présence de deux masses distinctes (masse grave, masse inerte).

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) L. INFELD et J. PLEBANSKI, *Motion and Relativity*, Pergamon Press, New York, 1960.

(2) P. HAVAS et J. N. GOLDBERG, *Phys. Rev.*, 128, nº 1, 1962, p. 398.

(3) P. A. M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc.*, A, 167, 1938, p. 148.

(4) P. HAVAS, *Radiation reaction in linear theories of gravitation* (*Mexico City Meeting of the Amer. Phys. Soc.*, June 22, 1961).

(5) F. J. BELINFANTE, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 914.

(6) S. MAVRIDÈS, *Nuovo Cimento*, 34, 1964, p. 1529.

(7) $\varkappa$ est une constante surabondante qui permet éventuellement d'attribuer à χc^4 la valeur classique $16\pi G$. En fait, la formulation développée ici repose sur la présence de deux constantes indépendantes.

(8) Notons que les développements de Havas [4] supposent $h = 1$ et imposent un terme supplémentaire d'interaction scalaire.

(9) Dans le cas $h = 2$, la condition (6) s'écrit $\mu_i = m_i(1+\Omega_i^2)^{-1/2}$ où $m_i =$ Cte. En supposant que la masse grave M_i est égale à la masse inerte μ_i, les équations de champ et du mouvement obtenues en tenant compte de la condition précédente peuvent se résoudre par la méthode d'approximation développée par Havas et Goldberg [2]. Le procédé de renormalisation et les résultats obtenus sont alors rigoureusement identiques à ceux de ces auteurs à partir de la Relativité générale, jusqu'à l'approximation d'ordre 2.

(10) B. S. DE WITT et R. W. BREHME, *Annals of Physics*, 9, 1960, p. 220, relation (5.24).

(11) Si l'on veut que les équations de champ (12) aient la forme familière

$$\Box \Phi_{\mu\nu} = -\frac{16\pi G}{c^4} M_{\mu\nu},$$

on prendra $\chi\varkappa c^4 = 16\pi G$ et $\varkappa = 7/8$ pour rendre compte des observations sur les périhélies.

(12) *Cf.* A. CAPELLA, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1341. Notons que les équations du mouvement (7) *ne dépendent pas* du paramètre τ quel que soit le degré d'homogénéité h du lagrangien. (6) dépend, au contraire, du degré du lagrangien.

(*7, rue Monticelli, Paris*, 14e.)

OPTIQUE. — *Étude théorique de la correspondance objet-image dans l'holographie.* Note (*) de Mme **Madeleine Marquet**, MM. **Gérard Fortunato** et **Henry Royer**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'application des lois de la diffraction de Fresnel permet de calculer la répartition d'amplitude lumineuse dans la tache image d'un point en fonction des dimensions de la pupille utilisée sur l'hologramme, des fonctions sources supposées ponctuelles ou non et de la courbe de transfert de modulation de l'émulsion utilisée à l'enregistrement. On en déduit les conditions pour lesquelles l'hologramme peut être considéré comme filtre linéaire et homogène et dans ce cas on donne l'expression de la loi de filtrage.

Notations. — Les plans considérés sont parallèles entre eux et perpendiculaires à un même axe, mené d'un point H de l'hologramme choisi pour origine. N est le point courant de l'hologramme. Dans chacun des plans l'origine des coordonnées est l'intersection avec cet axe.

Position des plans.	Amplitudes dans le plan.
Objet : $\overline{\mathrm{HO}} = x$	$\mathrm{O}(\mathrm{M}) = \mathrm{O}(y, z)$
Source à la prise de vue : $\overline{\mathrm{H}\omega} = \mathrm{R}$	$\mathrm{A}_1(\mathrm{S}) = \mathrm{A}_1(\beta, \gamma)$
Source à la reconstitution : $\overline{\mathrm{H}\omega'} = \mathrm{R}'$	$\mathrm{A}_2(\mathrm{S}') = \mathrm{A}_2(\beta' \gamma')$
Image directe : $\overline{\mathrm{HO}'_1} = x'_1$	
Image conjuguée : $\overline{\mathrm{HO}'_2} = x'_2$	

La notation $\tilde{f}$ signifie transformée de Fourier de f.

Prise de vue. — L'intensité I(N) dans le plan de l'hologramme à la prise de vue est donnée par la formule

$$(1)\qquad \mathrm{I}(\mathrm{N}) = \left| \int_{\mathrm{M}} \mathrm{O}(\mathrm{M})\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\varepsilon_1 \mathrm{MN}}\, d\mathrm{M} \right|^2 + \left| \int_{\mathrm{S}} \mathrm{A}_1(\mathrm{S})\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\varepsilon_2\, \mathrm{SN}}\, d\mathrm{S} \right|^2$$

$$+ \int_{\mathrm{M,S}} \mathrm{O}(\mathrm{M})\, \mathrm{A}_1^*(\mathrm{S})\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\, \varepsilon_1\, \mathrm{MN} - \varepsilon_2\, \mathrm{SN}}\, d\mathrm{M}\, d\mathrm{S} \to \text{image directe } \mathrm{I}_3$$

$$+ \int_{\mathrm{M,S}} \mathrm{O}^*(\mathrm{M})\, \mathrm{A}_1(\mathrm{S})\, e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\varepsilon_1 \mathrm{MN} - \varepsilon_2\, \mathrm{SN})}\, d\mathrm{M}\, d\mathrm{S} \to \text{image conjugée } \mathrm{I}_4,$$

avec

$$|\varepsilon_1| = |\varepsilon_2| = 1 \qquad \text{et} \qquad \varepsilon_1 x > 0, \quad \varepsilon_2 \mathrm{R} > 0.$$

Enregistrement photographique. — Sous certaines conditions que nous supposerons réalisées, l'émulsion se comporte comme un filtre d'amplitudes, dont la loi de filtrage est m, courbe de transfert de modulation. La tache image d'un point est alors définie par $\tilde{m}(\mathrm{N})$ et, par suite, lors de la reconstitution la transparence en amplitude $t(\mathrm{N})$ de l'hologramme est

$$t(\mathrm{N}) = \mathrm{I}(\mathrm{N}) \otimes \tilde{m}(\mathrm{N}).$$

Reconstitution. — D'après la diffraction de Fresnel, si l'on éclaire l'hologramme par une source étendue S′ caractérisée par la répartition d'ampli-

tude $A_2(S')$; un point quelconque P situé au-delà de l'hologramme, d'abscisse x et de point courant M' est

$$A(M') = \int_N \left\{ f(N)\, t(N) \int A_2(S')\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}|S'N|\varepsilon_3}\, dS' \right\} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}|NM'|\varepsilon_4}\, dN,$$

avec

$$f(N) = 1 \quad \text{si } N \in \text{à l'hologramme},$$
$$f(N) = 0 \quad \text{si } N \notin \text{à l'hologramme};$$
$$|\varepsilon_3| = |\varepsilon_4| = 1 \quad \text{et} \quad \varepsilon_3 R' > 0, \quad \varepsilon_4 x' > 0.$$

On a montré [(1), (2), (3)] que les troisième et quatrième termes de l'équation (1) concourent à la formation de deux images; nous considérerons le terme I_3 relatif à l'image directe. On trouve :

$$A_3(M') = \int_{P,S,M,S'N} f(N)\, \tilde{m}(N-P)\, O(M)\, A_1^*(S)\, A_2(S')\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\varepsilon_3|S'N| - \varepsilon_4|NM'|)}$$
$$\times e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\varepsilon_1|MP| - \varepsilon_2|SP|)}\, dP\, dM\, dS\, dS'\, dN.$$

Pour un objet ponctuel la tache image est :

$$(2) \qquad s_3(M, M') = \int f(N)\, \tilde{m}(N-P)\, A_1^*(S)\, A_2(S')\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\Delta}\, dS\, dS'\, dN\, dP,$$

$$\Delta = x - R + x' - R' + \frac{1}{2}\left[\frac{M^2}{x} - \frac{S^2}{R} - \frac{M'^2}{x'} + \frac{S'^2}{R'}\right]$$
$$+ \frac{N^2}{2}\left[\frac{1}{R'} - \frac{1}{x'}\right] + \frac{P^2}{2}\left[\frac{1}{x} - \frac{1}{R}\right] + \vec{N}\left[\frac{\vec{M'}}{x'} - \frac{\vec{S'}}{R'}\right] + \vec{P}\left[\frac{\vec{S}}{R} - \frac{\vec{M}}{x}\right] + \Delta_4.$$

Pour que la correspondance objet-image soit un filtre linéaire, il faut et il suffit que la tache image d'un point $s_3(M, M')$ soit indépendante de la position du point M.

Cas des sources ponctuelles. — L'expression précédente devient

$$s_3(M, M') = \int f(N)\, \tilde{m}(N-P)\, \delta(S - S_0)\, \delta(S' - S'_0)\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\Delta}\, dS\, dS'\, dN\, dP$$

dans laquelle δ indique une fonction de Dirac.

Cette formule montre que, d'une façon générale, l'hologramme est un filtre linéaire lorsque l'ensemble des conditions ci-dessous est réalisé :

a. les sphères de centre H, tangentes aux plans O et O' peuvent être confondues avec ces plans;

b. la fonction $\tilde{m}(N)$ peut être assimilée à une fonction de Dirac;

c. les aberrations autres que sphérique et défaut de mise au point sont négligeables.

Lorsque la condition *a* est vérifiée et que les montages sont identiques à la prise de vue et à la reconstitution (stigmatisme rigoureux), on a

$$s_3(M, M') = e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\left[\frac{S_0'^2}{R} - \frac{S_0^2}{R}\right]}\, m\left(\frac{\vec{S_0}}{\lambda R} - \frac{\vec{M}}{\lambda x}\right) \tilde{f}\left(\frac{M'}{\lambda x} - \frac{M}{\lambda x}\right).$$

L'hologramme est alors un filtre linéaire pour la région du champ image entourant le point $(x/R)\vec{S}_0$ dans laquelle le facteur m peut être considéré comme constant. Dans ce domaine, la loi de filtrage est définie par $\left[\widetilde{\tilde{f}(M/\lambda x)}\right] = f(N)$, ce qui montre que la bande de fréquences passante est d'autant plus large que les dimensions utilisées sur l'hologramme à la reconstitution sont plus grandes. En dehors du domaine défini plus haut, l'amplitude lumineuse de la tache image est proportionnelle au facteur m; il y a décroissance de la luminance de l'image reconstituée, ce qui entraîne pratiquement une limitation du champ image.

Cas des sources étendues. — En supposant que la courbe de transfert de modulation de l'émulsion reste sensiblement constante et que l'hologramme soit suffisamment grand pour que $\tilde{f}(N) = \delta$ l'expression (2) devient

$$s_3(M, M') = e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(x - R + x' - R')} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\left(\frac{M^2}{x} - \frac{M'^2}{x'}\right)} \int A_1^*\left(\frac{R}{x}\vec{M} + \frac{R}{R'}\vec{S}' - \frac{R}{x'}\vec{M}'\right) A_2(\vec{S}')\, dS'.$$

Si les sphères centrées sur H, tangentes aux plans sources et aux plans (O) et (O′), peuvent être considérées comme planes, dans le plan de l'image directe, la tache image d'un point est la *corrélation* des fonctions sources à la prise de vue et à la reconstitution. Pour l'image conjuguée on trouve qu'elle est la *convolution* de ces mêmes fonctions.

Ceci est valable quelles que soient les positions relatives de l'objet, de l'hologramme et des sources; on peut dire que l'hologramme constitue un filtre linéaire dont le gain est variable avec la source utilisée à la reconstitution.

Mais il faut bien remarquer que dans tous les cas, la correspondance objet-image en holographie n'est linéaire que de façon approchée; les calculs effectués permettent d'évaluer l'importance des approximations.

Note. — La résolution de l'équation $\Delta = $ Cte permet de retrouver les conditions de stigmatisme établies par une autre méthode ([4]).

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) LEITH et UPATNIEKS, *J. Opt. Soc. Amer.*, octobre 1962, p. 1123; décembre 1963, p. 1377 et novembre 1964, p. 1295.

([2]) PAQUES et SMIGIELSKI, Institut franco-allemand Saint-Louis, 1/65.

([3]) STROKE, *Optics of Coherent and Non-coherent electromagnetic radiations*, University of Michigan, Ann Arbor, mars 1965.

([4]) MARQUET et ROYER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6051; fascicule D. R. M. E., à paraître.

(*Institut d Optique*, 3, *boulevard Pasteur, Paris*, 15e.)

OPTIQUE. — *Sur une méthode précise de pointé photoélectrique des franges d'interférences à deux ondes.* Note (*) de MM. **Georges Nomarski** et **Gérard Roblin**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les auteurs proposent une méthode de pointé photoélectrique des franges d'interférences. Ils présentent une étude mathématique complète de la forme du signal photoélectrique émis par le récepteur et calculent la sensibilité de cette méthode de mesure.

On cherche à pointer avec une grande précision la position d'une frange brillante ou sombre, ce qui revient à déterminer de façon exacte les abscisses des maximums et des minimums de la fonction

$$I(X) = \frac{1}{2}\left(1 + \cos\frac{2\pi X}{p}\right)$$

représentant (*fig.* 1) la répartition spatiale en intensité d'un système de franges d'interférences à deux ondes de contraste 1 et d'interfrange p.

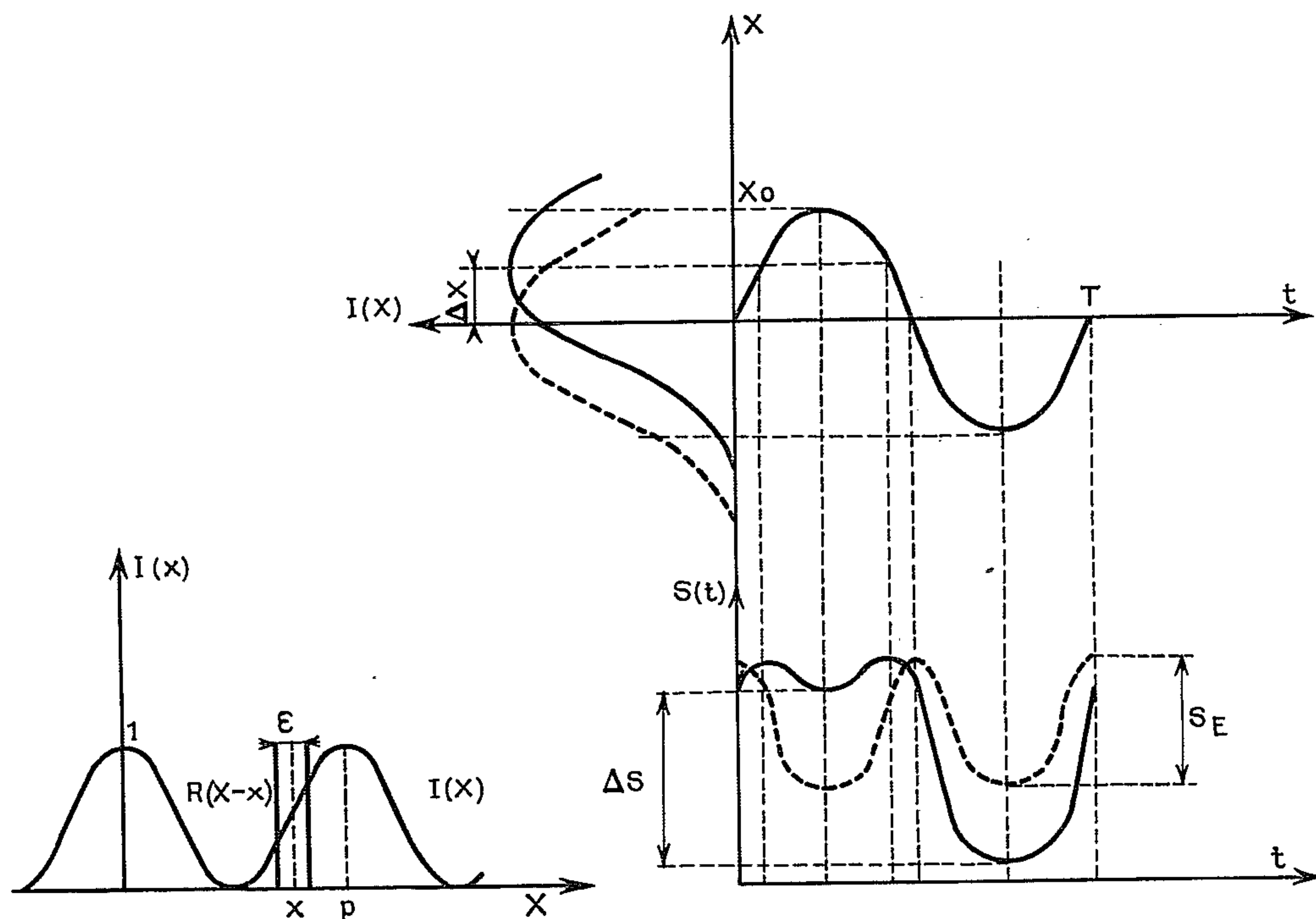


Fig. 1. Fig. 2.

Différents auteurs ont déjà décrit des méthodes photoélectriques [(1), (2)] consistant surtout en la détermination de deux pointés où les intensités sont égales ou ont recherché la précision obtenue par de telles méthodes [(3), (4)].

La méthode que nous avons étudiée consiste à balayer le système de franges par une fente de largeur ε animée d'un mouvement périodique

alternatif, sinusoïdal par exemple. Le récepteur photoélectrique reçoit un flux lumineux de la forme

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(X) . R(x-X)\, dX \tag{1}$$

x étant l'abscisse de la fente, et R(X) la fonction rectangle représentant son facteur de transmission.

Donc pour une position donnée x de la fente, le signal $S(x)$ émis par le récepteur est à une constante près égal à $\Phi(x)$, $\Phi(x)$ étant le produit de convolution de la fonction franges par la fonction fente :

$$S(x) = I(x) \star R(x). \tag{2}$$

Mais (*fig.* 1) $R(X-x) = 1$ pour $x-(\varepsilon/2) < X < x+(\varepsilon/2)$ et o partout ailleurs, et l'intégrale (1) se réduit à

$$\Phi(x) = \frac{1}{2}\int_{x-\frac{\varepsilon}{2}}^{x+\frac{\varepsilon}{2}} \left(1+\cos\frac{2\pi X}{p}\right) dX = \frac{\varepsilon}{2}\left(1+\frac{\sin\frac{\pi\varepsilon}{p}}{\frac{\pi\varepsilon}{p}}\cos\frac{2\pi x}{p}\right). \tag{3}$$

Le flux transmis en fonction de la position de la fente est modulé. Il présente des maximums et des minimums de contraste égal à $[\sin(\pi\varepsilon/p)]/(\pi\varepsilon/p)$. Ce contraste, égal à l'unité pour une fente très fine, ne baisse que de 10 % pour une fente de largeur égale au quart de l'interfrange. Il est nul (il n'y a pas de modulation) pour une fente de largeur égale à un multiple entier de l'interfrange.

On suppose alors que la fente est animée d'un mouvement périodique [5] et que $x = X_0 \sin(2\pi t/T) + \Delta X$, X_0 étant l'amplitude de la vibration, T sa période et ΔX la différence d'abscisse entre l'origine de la vibration et une frange claire par exemple (*fig.* 2).

Ainsi le signal émis par le récepteur en fonction du temps est de la forme

$$S(t) = \frac{\varepsilon}{2}\left\{1+\frac{\sin\frac{\pi\varepsilon}{p}}{\frac{\pi\varepsilon}{p}}\cos\left[\frac{2\pi}{p}\left(X_0\sin\frac{2\pi t}{T}+\Delta X\right)\right]\right\}. \tag{4}$$

Soit, les J_n représentant les fonctions de Bessel d'ordre n de première espèce [6] :

$$S(t) = \frac{\varepsilon}{2}\left\{1+2\gamma\left[\cos K'\left(\frac{J_0(K)}{2}+\sum_{k=1}^{\infty} J_{2k}(K)\cos 2k.\frac{2\pi t}{T}\right) - \sin K'\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1} J_{2k-1}(K)\cos(2k-1).\frac{2\pi t}{T}\right]\right\}, \tag{5}$$

en posant

$$\frac{\sin\frac{\pi\varepsilon}{p}}{\frac{\pi\varepsilon}{p}} = \gamma, \qquad \frac{2\pi X_0}{p} = K, \qquad \frac{2\pi\Delta X}{p} = K'. \tag{6}$$

Lorsque la fente vibre symétriquement par rapport à une frange claire (ou sombre au premier signe près), le signal est de la forme

$$S_0(t)=\frac{\varepsilon}{2}\left\{1+2\gamma\left[\frac{J_0(K)}{2}+\sum_{1}^{\infty}J_{2k}(K)\cos 2k\frac{2\pi t}{T}\right]\right\}. \tag{7}$$

Le plus important de ce résultat est le fait que le signal soit périodique de fréquence fondamentale $2/T$ lors du pointé et de fréquence fondamentale $1/T$ dès qu'un décalage ΔX apparaît. Cette propriété qui existe dès que la répartition en intensité dans l'objet possède un axe de symétrie a déjà été appliquée [7] pour réaliser des instruments de pointé.

A l'équilibre, la profondeur de modulation est égale à

$$S_E=\left(\frac{\varepsilon\gamma}{2}\right)(1-\cos K).$$

Cette profondeur est maximale pour $X_0=p/2$ et prend alors la valeur $S_M=\varepsilon\gamma$. Il est donc suffisant de donner à l'amplitude de vibration de la fente une valeur égale au maximum à la moitié de l'interfrange.

En présence d'un défaut de mise au point latérale ΔX apparaît une variation du signal $\Delta S=\varepsilon\gamma\sin K\sin K'\,\#\,\varepsilon\gamma K'\sin K$.

On pourra donc faire un pointé avec une précision relative égale à

$$\frac{\Delta X}{p}=\frac{1}{2\pi\sin K}\,\frac{\Delta S}{S_M}=\frac{1}{2\pi\sin K}\sigma, \tag{8}$$

σ étant la précision relative optimale avec laquelle il est possible de déterminer la valeur d'un signal à l'aide de la chaîne de réception utilisée.

Il est donc possible de choisir une valeur de l'amplitude de vibration X_0 rendant $\Delta X/p$ optimal. C'est celle pour laquelle $1/\sin K$ est minimal. Ceci entraîne $X_0=p/4$. La précision reste du même ordre pour des valeurs de X_0 comprises entre $p/2{,}5$ et $p/10$.

Pour donner une idée de la précision de pointé qu'on peut obtenir, nous allons supposer que l'amplitude de vibration X_0 est égale à $p/4$. Dans ce cas $S_E=(\varepsilon\gamma/2)=(S_M/2)$ et ainsi

$$\frac{\Delta X}{p}=\frac{1}{4\pi\sin K}\,\frac{\Delta S}{S_E}. \tag{9}$$

Nous avons réalisé une manipulation avec un photomultiplicateur 6199 R. C. A. doté d'une résistance de charge de 1 MΩ. On peut admettre (ce qui est d'ailleurs largement réalisé) que la bande passante était de 1 Mc. Dans ce cas le bruit de fond du récepteur est d'un ordre de grandeur plus élevé que le bruit thermique de la résistance de charge et nous supposerons qu'il limite seul la mesure du signal. Dans ce cas le carré moyen du signal dû au bruit est d'après Schottky :

$$\overline{\Delta S^2}=2eSB$$

e étant la charge de l'électron; S la valeur du signal reçu; B la largeur de bande du récepteur.

Le déséquilibre se produisant au niveau d'un minimum de la fonction $S(t)$, nous prendrons la valeur du signal en ce point comme valeur de S, soit

$$S = \frac{\varepsilon\gamma}{2}\left(\frac{1}{\gamma} + \cos K\right) = S_E\left(\frac{1}{\gamma} + \cos K\right).$$

On peut également supposer que la largeur de fente est choisie de telle sorte que $\gamma \simeq 1$ ($\varepsilon \leqq p/4$) d'où

$$\overline{\Delta S^2} = 2eBS_E(1 + \cos K) \tag{10}$$

et ainsi d'après (9) :

$$\frac{\Delta X}{p} = \frac{1}{2\pi}\frac{\sqrt{2eBS_E}}{2S_E}\frac{\sqrt{1+\cos K}}{\sin K} = \frac{1}{4\pi \sin\frac{K}{2}}\sqrt{\frac{eB}{S_E}}.$$

Si nous nous plaçons dans le cas le plus favorable où $X_0 = p/4$ on a $K/2 = \pi/4$ et

$$\frac{\Delta X}{p} = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}}\sqrt{\frac{eB}{S_E}}.$$

Dans le cas de l'expérience le signal S_E obtenu était de l'ordre de 4.10^{-6} A, avec $e = 1,6.10^{-19}$ C et $B = 10^6$, on obtient $\Delta X/p \simeq 2.10^{-5}$.

Donc si l'on admet que la précision est seulement limitée par le bruit de fond du récepteur, on peut espérer pointer une frange avec une précision meilleure que le dix-millième d'interfrange.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) J. Terrien, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 390.
(2) K. M. Baird, *J. Opt. Soc. Amer.*, 44, 1954, p. 11.
(3) G. R. Hanes, *Can. J. Phys.*, 37, 1959, p. 1283.
(4) D. S. Smith, *Can. J. Phys.*, 38, 1960, p. 983.
(5) G. Nomarski, G. Roblin et C. N. R. S., *Dispositif de localisation photoélectrique*, B. F. du 5 juillet 1965.
(6) A. Angot, *Compléments de Mathématiques* (éd. *Revue d'Optique*), 1957, p. 360.
(7) J. S. Clark et A. H. Cook, *J. Scient. Instr.*, 33, 1956, p. 341.

(*Institut d'Optique*, 3, *boulevard Pasteur*, *Paris*, 15e).

SPECTROMÉTRIE ATOMIQUE. — *Émission atomique infrarouge de l'indium neutre, observée à l'aide d'un spectromètre à grilles.* Note (*) de M. **Jacques Séguier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons mesuré l'émission atomique de In I entre 8 000 et 18 100 Å à l'aide d'un spectromètre à grilles type Girard.

L'émission atomique de In I a été observée antérieurement par Meggers [1], dans l'infrarouge photographique et par Garton dans l'ultraviolet en absorption [2]. Le spectre de In I est très pauvre.

Montage. — Source : lampe Philips en courant continu (0,9 A); réseau : 300 traits/mm; grilles : pas 1/10 mm; détecteur : cellule au sulfure de plomb

Tableau I.

Nouvelles raies infrarouges de In I.

Longueur d'onde mesurée dans l'air (Å).	Intensité.	Longueur d'onde (Å). Meggers.	Nombre d'onde (cm⁻¹) observé.	Nombre d'onde (cm⁻¹) calculé.	Classement.
9 349,37 ...	22	9 350,0	10 692,64	10 692,3	$5\,^2D_{3/2}-6\,^2F_{5/2}$
9 370,00 ...	30	9 370,4	10 669,44	10 669,0	$5\,^2D_{5/2}-6\,^2F_{7/2}$
9 977,60 ...	220	9 977,5	10 019,71	10 019,62	$6\,^2P_{1/2}-7\,^2D_{3/2}$
10 257,5	320	10 257,3	9 746,30	9 746,78	$6\,^2P_{3/2}-7\,^2D_{5/2}$
10 283,7	20	10 283,9	9 721,48	9 721,44	$6\,^2P_{3/2}-7\,^2D_{3/2}$
10 717,8	200	10 717,5	9 327,72	9 327,9	$5\,^2D_{3/2}-5\,^2F_{5/2}$
10 744,9	250	10 744,5	9 304,20	9 304,6	$5\,^2D_{5/2}-5\,^2F_{7/2}$
11 334,7	140	11 334,5	8 820,06	8 820,10	$6\,^2P_{1/2}-8\,^2S_{1/2}$
11 732,0	70	11 731,5	8 521,37	8 521,92	$6\,^2P_{3/2}-8\,^2S_{1/2}$
12 912,8	30 000	12 912,6	7 742,15	7 741,92	$6\,^2S_{1/2}-6\,^2P_{3/2}$
13 430,1	20 000	–	7 443,78	7 443,74	$6\,^2S_{1/2}-6\,^2P_{1/2}$
13 824,6	1 500	–	7 231,49	7 231,87	$6\,^2P_{1/2}-6\,^2D_{3/2}$
14 316,1	1 400	–	6 983,24	6 983,58	$6\,^2P_{3/2}-6\,^2D_{5/2}$
14 418,0	250	–	6 933,90	6 933,69	$6\,^2P_{3/2}-6\,^2D_{3/2}$
14 478,8	9	–	6 907,77	–	–
14 667,85 ...	2 000	–	6 815,77	6 815,17	$5\,^2D_{3/2}-4\,^2F_{5/2}$
14 718,9	3 000	–	6 792,13	6 792,54	$5\,^2D_{5/2}-4\,^2F_{7/2}$
14 720,65 ...	20	–	6 791,32	6 791,87	$5\,^2D_{5/2}-4\,^2F_{5/2}$
15 358,5	55	–	6 509,28	–	–
15 561,9	8	–	6 424,19	–	–
15 586,3	6	–	6 414,14	–	–
15 699,7	150	–	6 367,81	–	–
16 441,1	30	–	6 080,65	6 080,72	$5\,^2D_{3/2}-7\,^2P_{3/2}$
16 504,4	80	–	6 057,34	6 057,42	$5\,^2D_{5/2}-7\,^2P_{3/2}$
16 275,0	10	–	–	–	–
16 748,0	120	–	5 969,22	5 969,23	$5\,^2D_{3/2}-7\,^2P_{1/2}$
17 916,0	8	–	5 580,08	5 579,75	$7\,^2S_{1/2}-8\,^2P_{3/2}$

refroidie par la neige carbonique. Les longueurs d'onde sont mesurées par interpolation entre les raies de l'argon présent dans la lampe.

Toutes les raies de longueur d'onde supérieure à 9 000 Å, déjà observées en ([1]), ont été réobservées, sauf λ 9 170,2 et 9 428,2 Å. Le doublet $6\,^2S$-$6\,^2P$ est comme prévu très intense; l'existence du triplet $5\,^2D$-$4\,^2F$ confirme le classement de ce dernier niveau proposé par Edlen, et infirme celui de Meggers. Une raie du doublet $7\,^2S$-$8\,^2P$ a été observée seulement; l'autre est absente; $8\,^2F$-$6\,^2D$ est également absente.

TABLEAU II.

Largeur des raies à mi-hauteur (Å) (largeur instrumentale : 0,35).

Niveau.	8^2F.		7^2F.		6^2F.		9^2D.	
	7/2.	5/2.	7/2.	5/2.	7/2.	5/2.	5/2.	3/2.
$5^2D_{5/2}$	3		1,1	–	0,8	–	–	–
$5^2D_{3/2}$	–	2,5	–	1,3	–	0,7	–	–
$6^2P_{3/2}$	–	–	–	–	–	–	0,9	1,3
$6^2P_{1/2}$	–	–	–	–	–	–	–	–

Les résultats sont portés sur le tableau I. Le tableau II donne les largeurs à mi-hauteur (Å) de certaines raies correspondant à des niveaux élevés, et perturbés du fait des conditions de fonctionnement de la lampe. Ces niveaux ($n\,^2F$, $n=6$, 7, 8 et $9\,^2D$) sont presque hydrogénoïdes. L'observation autour de 13 000 Å (ordre 2) a été gênée par l'absorption de la vapeur d'eau. Les raies non classées peuvent être dues à une impureté (gallium par exemple); leur intensité est en général faible. La structure hyperfine de certaines raies infrarouges a pu être observée; en particulier, celle de la transition $6\,^2P_{1/2}$-$7\,^2D_{3/2}$ comprend : une composante 680 mK de moins (intensité 0,1), et une 570 mK de plus (intensité 0,12); celle de la raie λ 4101,8 Å qui est également apparue ici a été observée ailleurs ([3]).

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) W. F. MEGGERS et R. J. MURPHY, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 48, n° 4, 1952, p. 334.

([2]) GARTON et CODBURY, *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1961, p. 600-606.

([3]) TURKIN et CHAIKA, *Opt. i Spectr.*, 2, 1961, p. 695.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Département Infrarouge, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Contribution des mesures des durées de vie moyennes à l'étude des transferts d'énergie à partir de l'état triplet.* Note (*) de M. **André Martinez**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les mesures de durée de vie des émissions retardées (émission $T \rightarrow S$, fluorescence retardée) permettent de préciser la nature des transferts à partir de l'état triplet dans des mélanges donneur-accepteur où les conditions idéales des expériences d'Ermolaev et Térénin ne sont pas réalisées.

Les transferts d'énergie électronique à partir de l'état triplet sont faciles à mettre en évidence : il suffit d'étudier, pour différentes concentrations de l'accepteur, la loi du déclin de l'émission $T \rightarrow S$ du donneur, et d'en déduire dans chaque cas la durée de vie moyenne du donneur dans l'état triplet.

Par la méthode des éclairs brefs [(1), (2)], on obtient rapidement et avec précision ces durées de vie qui sont comprises entre $0{,}2.10^{-3}$ s et quelques dizaines de secondes.

C'est la seule façon de mettre en évidence un transfert non suivi d'une émission de l'accepteur [cas des transferts $T_D \rightarrow S_A^*$ [(3), (4)] prévus par la théorie de Förster (5)].

Les transferts triplet-triplet n'ont lieu que si l'énergie du niveau T_D (triplet du donneur) est supérieure à celle du niveau T_A (triplet de l'accepteur).

Si de plus le niveau S_D^* (singulet excité du donneur) est au-dessous du niveau S_A^* (singulet excité de l'accepteur) (cas de la benzophénone et du naphtalène par exemple) comme on peut amener sélectivement les molécules de benzophénone dans l'état S_D^*, l'apparition du spectre de phosphorescence du naphtalène (transition $T \rightarrow S$) permet de prouver sans équivoque le mécanisme du transfert (6).

Mais dans le cas général, la condition T_D au-dessus de T_A étant réalisée, si l'on est réduit à la seule mesure de la diminution de la durée de vie moyenne du donneur quand la concentration de l'accepteur augmente, on ne peut conclure à la nature des transferts et en particulier s'il s'agit uniquement de transferts $T \rightarrow T$.

Nous allons montrer sur deux exemples que dans le cas où l'on ne peut pas exciter uniquement les molécules du donneur et où par conséquent on obtient simultanément, même en l'absence de transferts, l'émission $T \rightarrow S$ du donneur et celle de l'accepteur, les mesures de durée de vie moyenne nous ont permis de préciser la nature des transferts.

1. *Donneur : triphénylène; accepteur : α-chloronaphtalène;* $T_D = 23\,750$ cm^{-1}, $S_D^* = 29\,120$ cm^{-1}; $T_A = 21\,300$ cm^{-1}; $S_A^* = 31\,700$ cm^{-1}. — Ici la durée de vie moyenne du donneur ($\tau_D = 15{,}7$ s) est longue devant celle de l'accepteur ($\tau_A = 0{,}27$ s) ce qui interdit l'usage d'un phosphoroscope du type Becquerel pour séparer les deux émissions $T \rightarrow S$. Comme ces émis-

sions se superposent depuis 440 mμ jusqu'au début du rouge, leur séparation spectrale est délicate.

L'étude de la décroissance de la durée de vie du donneur, τ_D, lorsque la concentration en α-chloronaphtalène augmente, met en évidence l'existence de transferts à partir du niveau T_D.

L'étude de l'émission $T \rightarrow S$ de l'accepteur par la méthode des éclairs brefs, nous a permis de prouver qu'il s'agissait de transfert $T \rightarrow T$.

Une solution de 5.10^{-3} mole par litre de donneur et d'accepteur dans un mélange éther (2)-alcool (1) est rigidifiée à 77°K. On l'excite par des éclairs brefs (15 μs) très intenses.

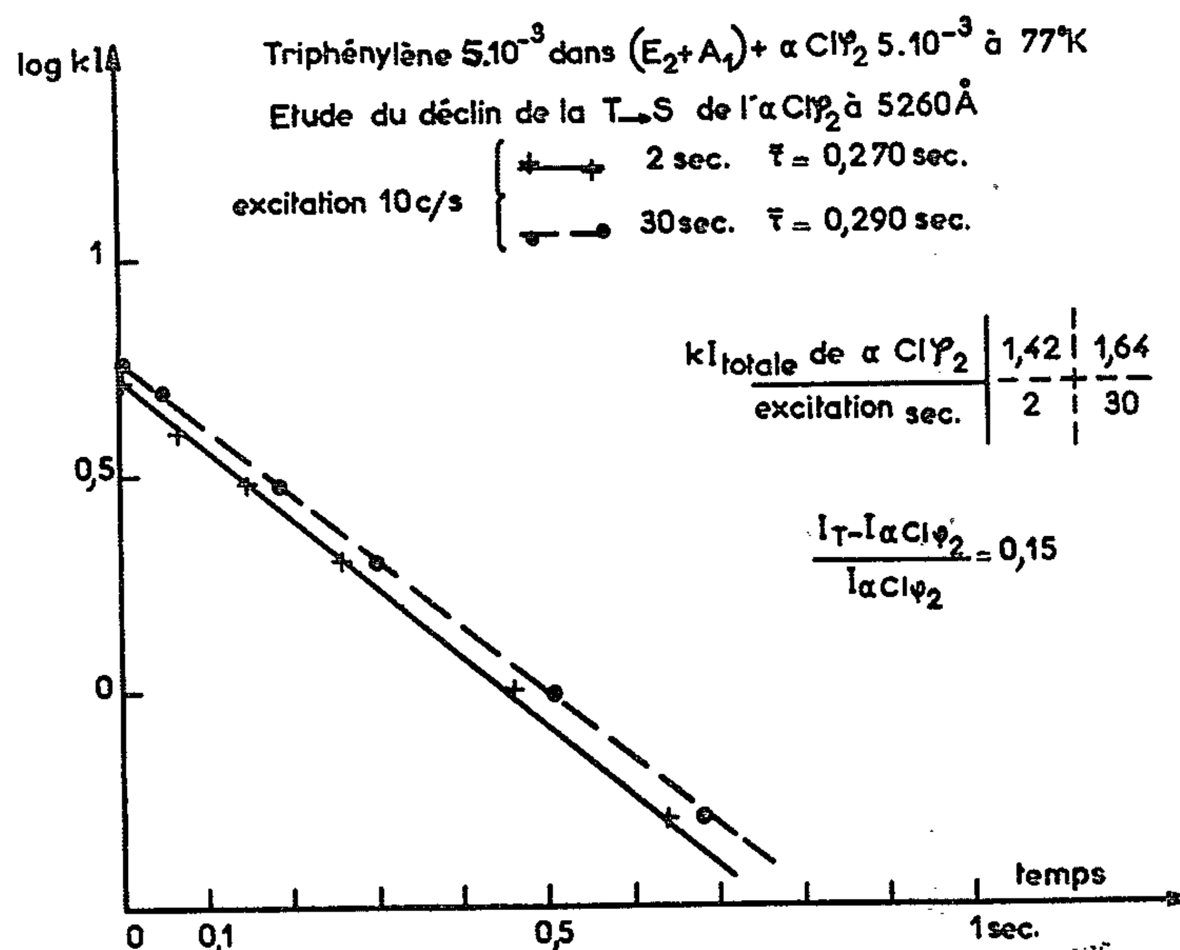


Fig. 1.

Si la durée d'excitation préalable est de l'ordre de la seconde, c'est-à-dire courte par rapport à τ_D, mais longue devant τ_A, on atteint pratiquement la saturation du niveau triplet pour l'accepteur tandis qu'une faible fraction des molécules du donneur sont portées dans leur niveau T. C'est pourquoi l'étude du déclin de la luminescence vers 526 mμ conduit à une durée de vie moyenne de 0,27 s, identique à celle des solutions d'accepteur (courbe en trait plein de la figure 1); cette émission en effet est pratiquement due à la seule transition $T \rightarrow S$ de l'accepteur.

Si maintenant on fait précéder l'étude du déclin de cette luminescence par une excitation préalable d'une durée supérieure à 30 s (longue devant τ_D) on trouve, (courbe en pointillé) d'une part une augmentation du flux émis et d'autre part un accroissement de la durée de vie moyenne, $\tau_A = 0,29$ s. Ces résultats prouvent l'existence de transferts $T \rightarrow T$ des molécules de triphénylène vers celles de α-chloronaphtalène.

2. *Donneur : benzène; accepteur : pyrène;* $T_D = 29400 \text{ cm}^{-1}$, $S_D^* = 38090 \text{ cm}^{-1}$; $T_A = 19585 \text{ cm}^{-1}$; $S_A^* = 26890 \text{ cm}^{-1}$. — Nous reportons sur le même

graphique de la figure 2 les résultats de nos mesures de l'émission $T \rightarrow S$ du benzène. τ et τ_0 sont les durées de vie moyennes du benzène avec et sans accepteur et cela pour différentes concentrations C_A de l'accepteur (naphtalène et pyrène).

Ici encore la décroissance de τ_D quand C_A augmente prouve l'existence de transferts à partir du niveau triplet du benzène.

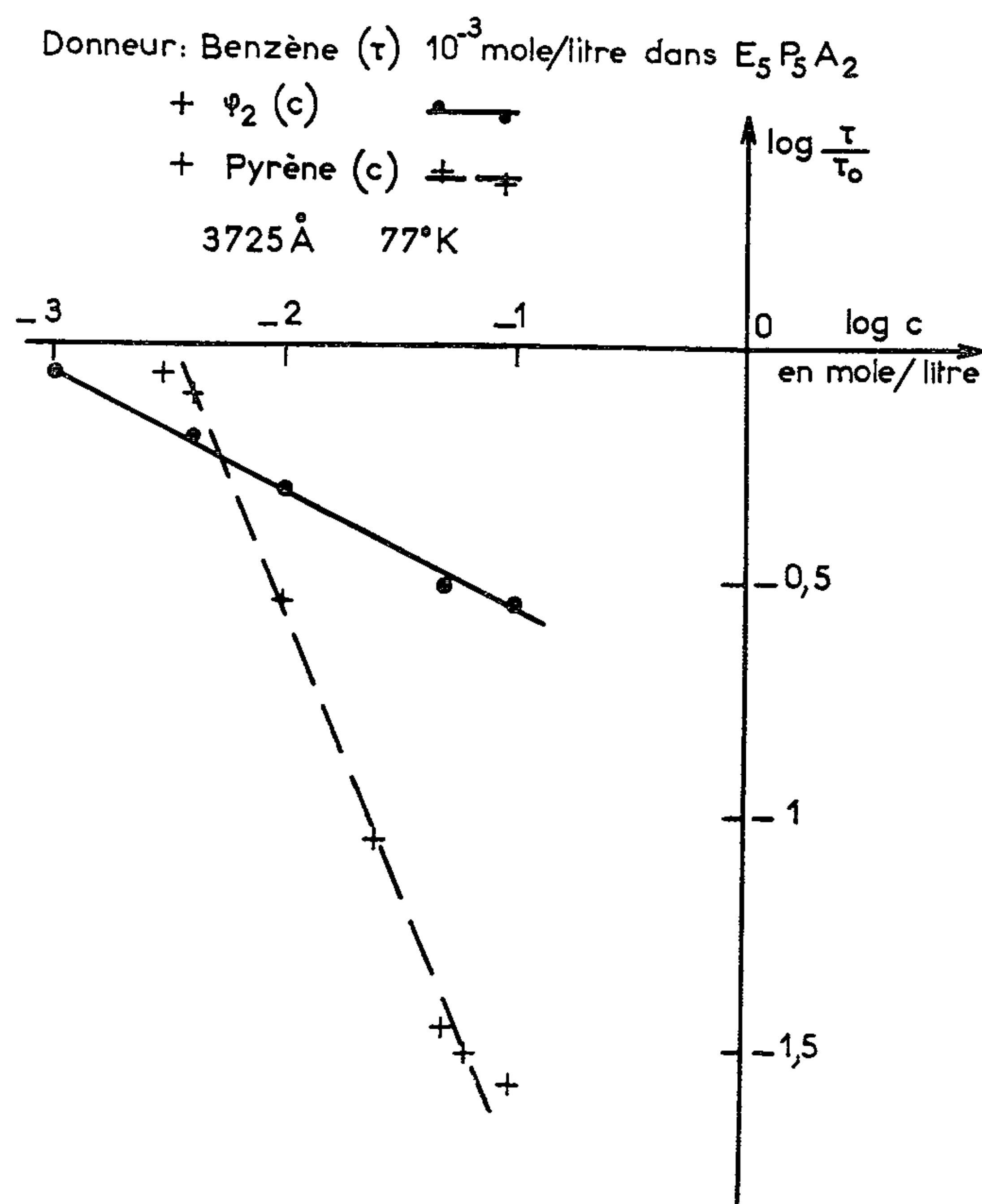


Fig. 2.

Dans un large intervalle de concentration les courbes expérimentales $\log \tau/\tau_0 = f(\log C_A)$ se réduisent à des droites dont les coefficients angulaires traduisent l'efficacité des transferts en fonction de la distance moyenne des molécules. Ces efficacités sont très différentes pour ces deux accepteurs.

Dans le cas du pyrène la probabilité du transfert suit une loi voisine de R^{-6}, où R est la distance moyenne des molécules donneur-accepteur : c'est-à-dire que des transferts inductifs comme ceux du type $T_D \rightarrow S_A^*$, de la théorie de Förster [5] doivent y jouer un rôle non négligeable puisqu'ici le niveau S_A^* est inférieur à T_D, et contribuent comme les transferts $T \rightarrow T$ à raccourcir la durée de vie moyenne du donneur.

L'étude de la durée de vie moyenne τ_A de la luminescence $T \rightarrow S$ de l'accepteur permet d'abord de prouver l'existence des transferts $T \rightarrow T$. En effet, si à partir d'une solution de pyrène à $5 \cdot 10^{-3}$ M. l^{-1} dans l'E. P. A.

rigidifiée à 77°K on isole au monochromateur l'émission $T_A \rightarrow S_A$ centrée sur 592 mμ, on vérifie que τ_A augmente quand on ajoute du benzène. On passe de $\tau_A = 0{,}32$ s pour une concentration en benzène $C_D = 5.10^{-3}$ à $\tau_A = 0{,}48$ s pour $C_D = 10^{-1}$. Cette augmentation est liée à la durée de vie moyenne de l'émission $T \rightarrow S$ du benzène, qui quoique diminuant en présence d'accepteur, reste supérieure à 4 s, donc grande devant la durée de vie moyenne du pyrène.

On observe également une émission retardée dont la composition spectrale est identique à celle de la fluorescence du pyrène. Sa durée de vie moyenne à 372 mμ passe de 0,11 s pour $C_D = 5.10^{-3}$ à 0,22 s pour $C_D = 10^{-1}$. Si l'on compare ces durées de vie à celle de l'émission $T_A \rightarrow S_A$ du pyrène (τ_A) dans les mêmes conditions on trouve des nombres voisins de $\tau_{A/2}$. Ainsi cette mesure nous permet d'affirmer que cette émission retardée provient de l'annihilation de l'énergie électronique de deux molécules de pyrène dans l'état triplet suivant le mécanisme [(7), (8)] : $2T \rightarrow S + S^*$, et non d'un transfert $T_D \rightarrow S_A^*$. Nous vérifions ainsi que ces transferts ne s'accompagnent jamais de l'émission $S_A^* \rightarrow S_A$ de l'accepteur.

En opérant avec une solution cyclohexanique de benzène et de pyrène, où l'intensité de la fluorescence retardée du pyrène est élevée, la durée de vie de cette dernière reste environ la moitié de celle de l'émission $T_A \rightarrow S_A$. Il s'agit de la fluorescence bleue du monomère dont les bandes plus larges que celles de la fluorescence directe sont décalées vers le rouge, et non de la fluorescence verte du dimère qu'on observe avec le cristal et les solutions cyclohexaniques de pyrène (9). Les molécules de pyrène sont ici en solution solide dans un agglomérat de benzène et de cyclohexane, tandis qu'en l'absence de benzène il se forme des cristallites de pyrène au moment de la cristallisation du cyclohexane (10).

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) A. MARTINEZ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 491.
(2) D. DORIGNAC, *Diplôme d'Études supérieures*, Bordeaux, juillet 1965.

L'appareil utilisé (1) pour les mesures a subi des perfectionnements qui permettent l'étude des déclins de luminescence des substances organiques en solutions fluides ou cristallisées dont les durées de vie moyenne s'étendent de 3 μs à 40 s. Ces mesures portent sur des luminescences dont les spectres sont situés entre 3 000 et 8 000 Å et dans un domaine de températures régulièrement variables et repérables de 77 à 400°K.

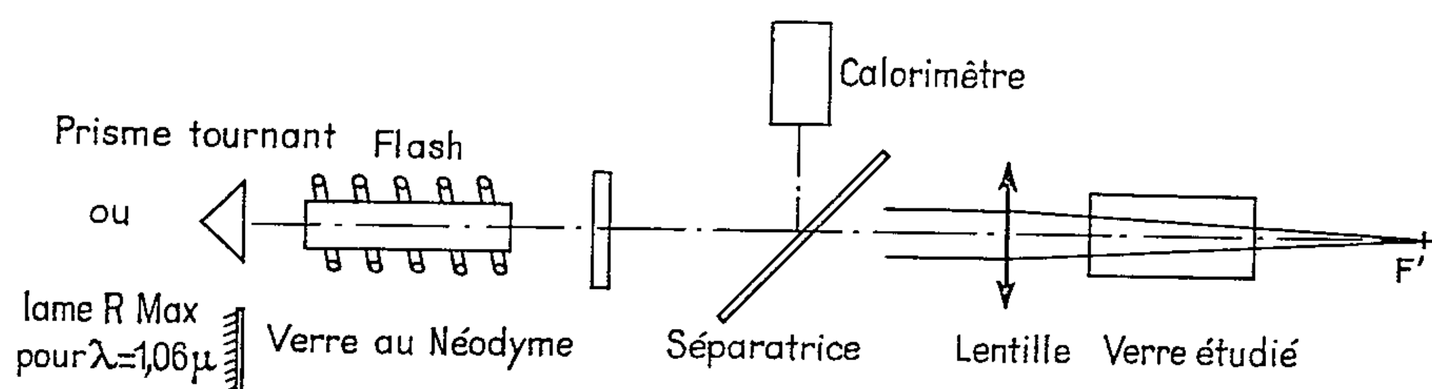
(3) V. L. ERMOLAEV et E. B. SVESHNIKOVA, *Soviet phys. Dokl.*, 8, 1963, p. 373.
(4) R. G. BENNETT, R. P. SCHWENKER et R. E. KELLOGG, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3040.
(5) TH. FÖRSTER, *Disc. Faraday. Soc.*, 27, 1959, p. 7.
(6) V. ERMOLAEV et TERENIN, *Trans. Faraday. Soc.*, 52, 1956, p. 1042.
(7) C. A. PARKER et C. G. HATCHARD, *Proc. Roy. Soc.*, A, 269, 1962, p. 574.
(8) B. MUEL, *Thèse d'État*, Paris, 1962.
(9) J. FERGUSON, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 306.
(10) F. DUPUY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3075.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Fractures produites dans les verres par un faisceau laser.* Note (*) de MM. **Jean Davit** et **Michel Soulié**, présentée par M. Georges Champetier.

A l'aide d'un laser, nous avons mis en évidence dans les verres un type de fracture parfaitement déterminé. Une interprétation est proposée pour en expliquer la formation.

1. *Conditions expérimentales et observations.* — Le montage expérimental était celui représenté par le schéma suivant :



Le laser fonctionnait sur la longueur d'onde de 1,06 µ. On employait soit un prisme tournant pour produire une impulsion de haute densité de puissance, soit une lame à coefficient de réflexion élevé pour obtenir une haute densité d'énergie. Les verres étudiés étaient des silicates alcalins dopés au néodyme et des borosilicates. Ces verres étaient placés soit dans la cavité laser soit à l'extérieur de celle-ci. Dans tous les cas d'expérience que nous venons de citer, nous nous sommes placés au seuil de fracture et nous avons constaté :

— d'une part que le type de fracture obtenu était toujours le même, à savoir que la fracture avait la forme d'un disque;

— d'autre part que le rayon du disque dépendait de la densité d'énergie en joules par centimètre carré. Par contre le seuil de fracture était en relation avec la densité de puissance en watts par centimètre carré.

2. *Type de fracture observé. Résultats expérimentaux.* — La fracture, à sa naissance, a la forme d'un disque parfait en forme de couronne tel que le montre la figure 1. Cette dernière représente la plus petite fracture que nous ayons observée. Elle a été obtenue dans un verre au néodyme pour une densité de puissance de l'ordre de $3,6.10^8$ W/cm^2. Le rayon du disque est égal à 22 µ. Des fractures identiques en nombre très grand ont été observées dans différents verres essayés.

Nous avons montré que des irradiations successives à densité de puissance constante fracturaient le cœur sans augmenter le rayon extérieur de la couronne. Les figures 2 et 2 *bis* représentent une fracture obtenue après une dizaine d'irradiations dans un verre au néodyme servant de

matériau laser. L'énergie de sortie du laser était de 1 J/cm² et la largeur d'impulsion de 30 ns.

Nous avons effectué quelques expériences pour vérifier l'influence de certains paramètres dont l'interprétation proposée ci-après souligne l'importance :

— le borosilicate B 1664 (catalogue Sovirel) a présenté un seuil de fracture de 84.10^7 W/cm² et la silice pure un seuil de 67.10^7 W/cm²;

— quatre silicates alcalins de composition voisine, mais de teneur en

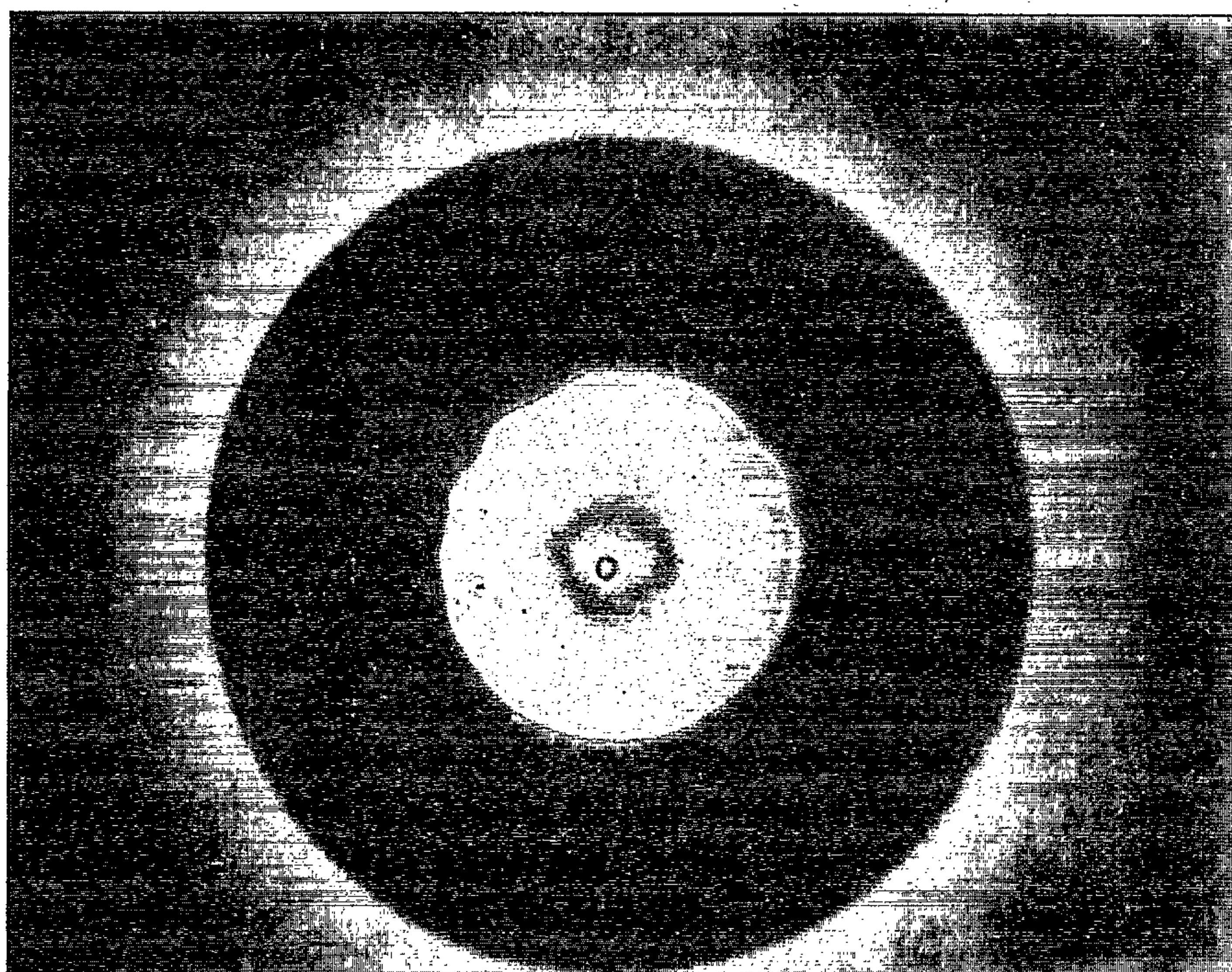


Fig. 1. — Plus petite fracture observée au microscope (G × 1760).

eau différente, ayant subi un recuit identique ont présenté des seuils de fracture d'autant plus élevés que leur teneur en eau était grande;

— après trempe, les verres essayés ont vu leurs seuils de fracture sensiblement diminué. Cette diminution était d'autant plus importante que la trempe était forte.

3. *Interprétation proposée.* — Nous proposons pour expliquer ce type de fracture l'interprétation suivante.

Une interaction onde laser-matière, dont la nature reste à préciser, entraîne un échauffement local à partir d'un centre où l'interaction a été forte. Il en résulte, à l'intérieur de la sphère limitée par le front d'onde thermique, une augmentation brusque de la polarisabilité des ions O^{2-} si la température est supérieure à la température T_g du point de recuit [1]. Au refroidissement, par suite de la diminution d'énergie libre, nous aurons donc une apparition de contraintes.

Nous supposons alors que ces contraintes se répartissent selon un disque de surface S, cette forme correspondant à l'énergie de déformation minimale ([2]). En d'autres termes, nous supposons que les ions O^{2-} situés à

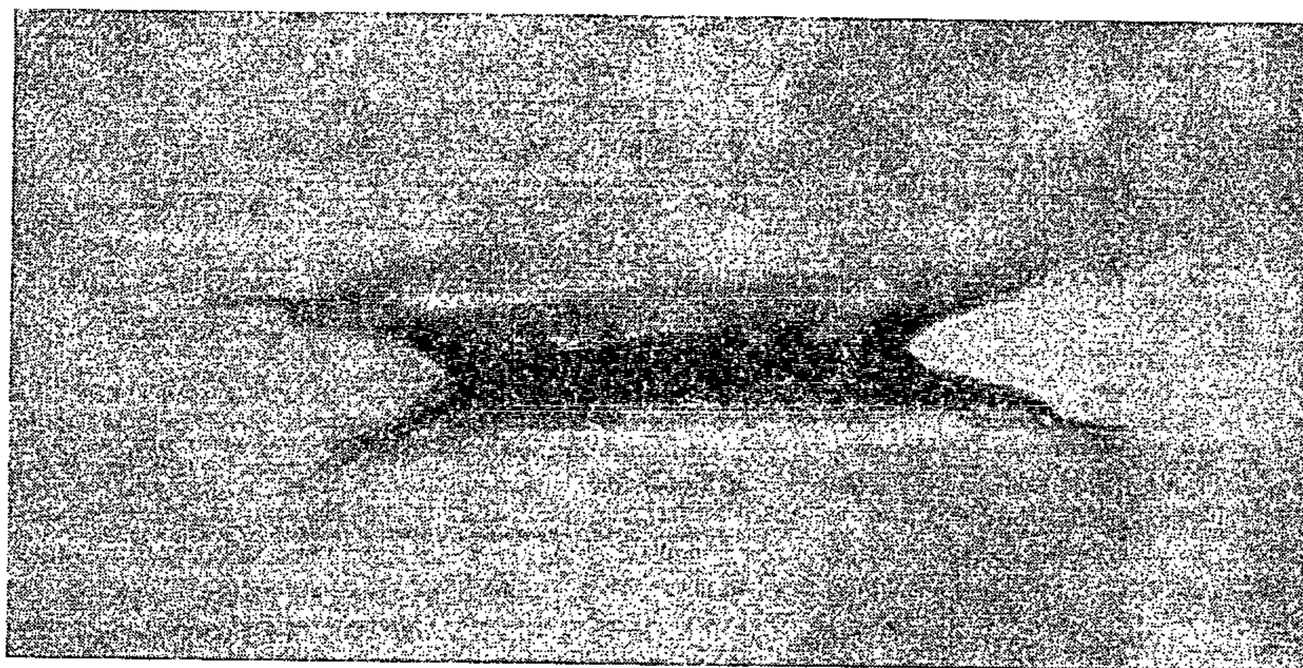


Fig. 2. — Coupe d'une fracture obtenue après quelques irradiations à énergié constante (G × 60).

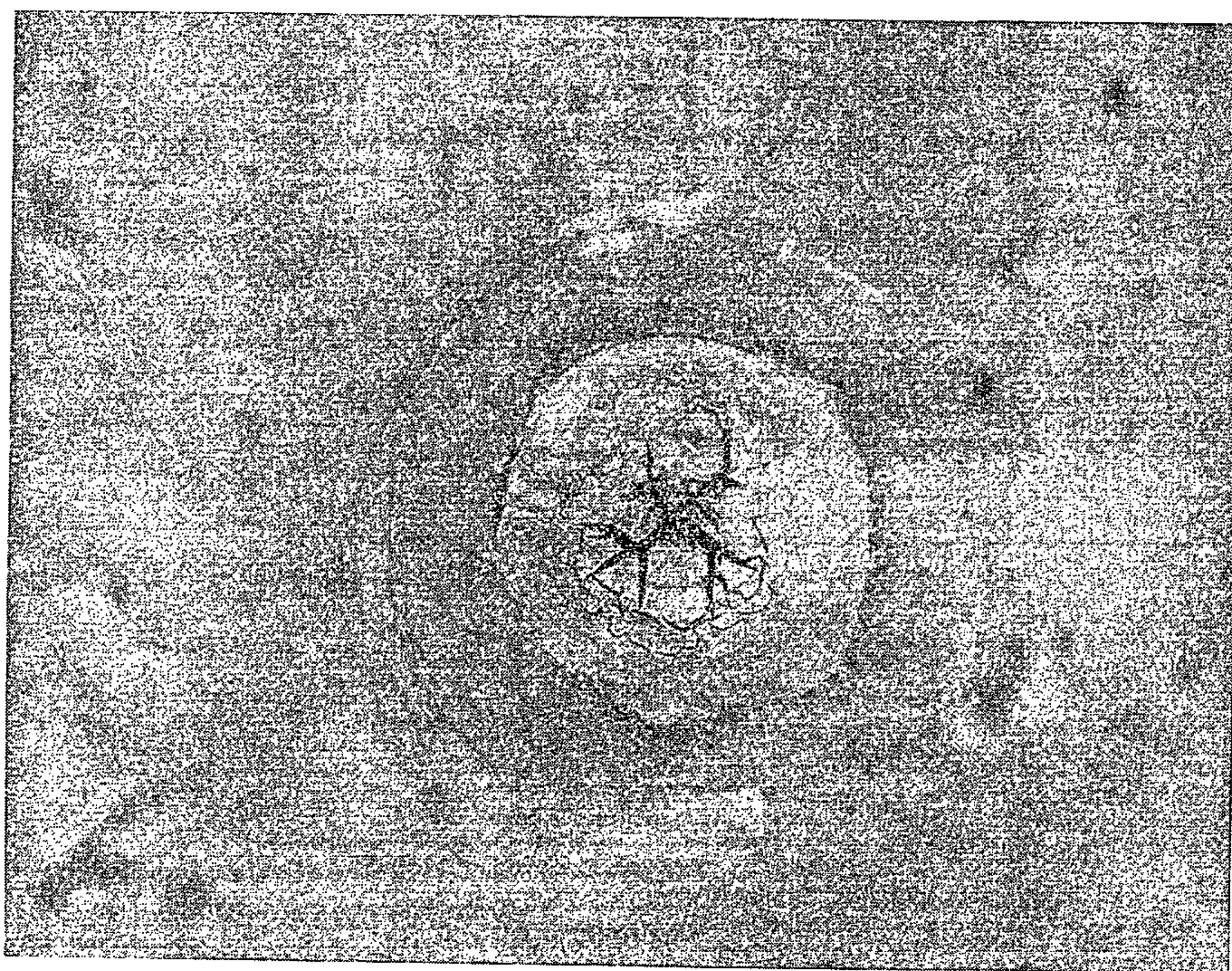


Fig. 2 *bis*. — Vue en plan de la même fracture.

l'intérieur de la sphère arrangent leurs nuages électroniques de façon telle que ceux de plus grande polarisabilité se répartissent selon un disque. Dans ces conditions, si l'énergie libre ΔF libérée par l'élévation de température est supérieure à l'énergie libre superficielle de rupture γS, il y a production d'une interface : c'est la naissance de la fracture.

On voit ainsi qu'on élèvera le seuil de fracture en augmentant la polarisabilité des ions O^{2-} à haute température, c'est-à-dire leur facilité de réarrangement. Or, L. Prod'homme (3) a indiqué la relation existant entre la polarisabilité calculée à l'aide de la relation de Lorentz et Lorenz et la fluidité du verre.

Nous devons donc pour élever le seuil de fracture :

— d'une part augmenter la viscosité à température ambiante pour empêcher l'interaction onde laser-matière;

— d'autre part diminuer la viscosité à haute température pour favoriser l'écoulement.

Cette seconde condition se trouve vérifiée par les résultats expérimentaux obtenus à savoir :

— l'augmentation en eau du verre élève le seuil de fracture;

— l'addition de bore à un verre de silice pure agit dans le même sens.

Des résultats analogues ont été obtenus par J. H. Cullom et R. W. Waynant (4).

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) W. A. Weyl et E. C. Marboe, *The Constitution of glasses*, Interscience publishers, 1964.

(2) E. Kroner, *Acta. Met.*, 2, 1954, p. 302.

(3) L. Prod'homme, *Revue d'Optique*, 36, n° 7, p. 309-368 et nos 8-9, p. 369-448.

(4) J. H. Cullom et R. W. Waynant, *Applied Optics*, 3, n° 8, 1964, p. 989-990.

*(Centre de Recherches de la C. G. E.
route de Nozay, Marcoussis, Seine-et-Oise.)*

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Influence de la pureté de l'échantillon sur les stades de recuit du nickel trempé.* Note (*) de MM. **Stanislas Scherrer**, **Henri Octor** et **Bernard Deviot**, transmise par M. Jean Wyart.

Des échantillons de nickel de diverses puretés ont été trempés et l'étude du recuit a mis en évidence une influence très nette de la teneur en impuretés. Le stade IV, dû aux lacunes, n'apparaît que si l'échantillon contient suffisamment d'impuretés; par contre, lorsque celui-ci est plus pur, on n'observe qu'un seul stade aux environs de 85°K.

Le métal utilisé est du nickel Matthey-Johnson, livré en barreaux. Tout le travail portant sur des mesures de résistivités, le rapport des résistivités à la température ambiante et à celle de l'azote liquide a été choisi pour caractériser la pureté de l'échantillon. Après laminage et tréfilage

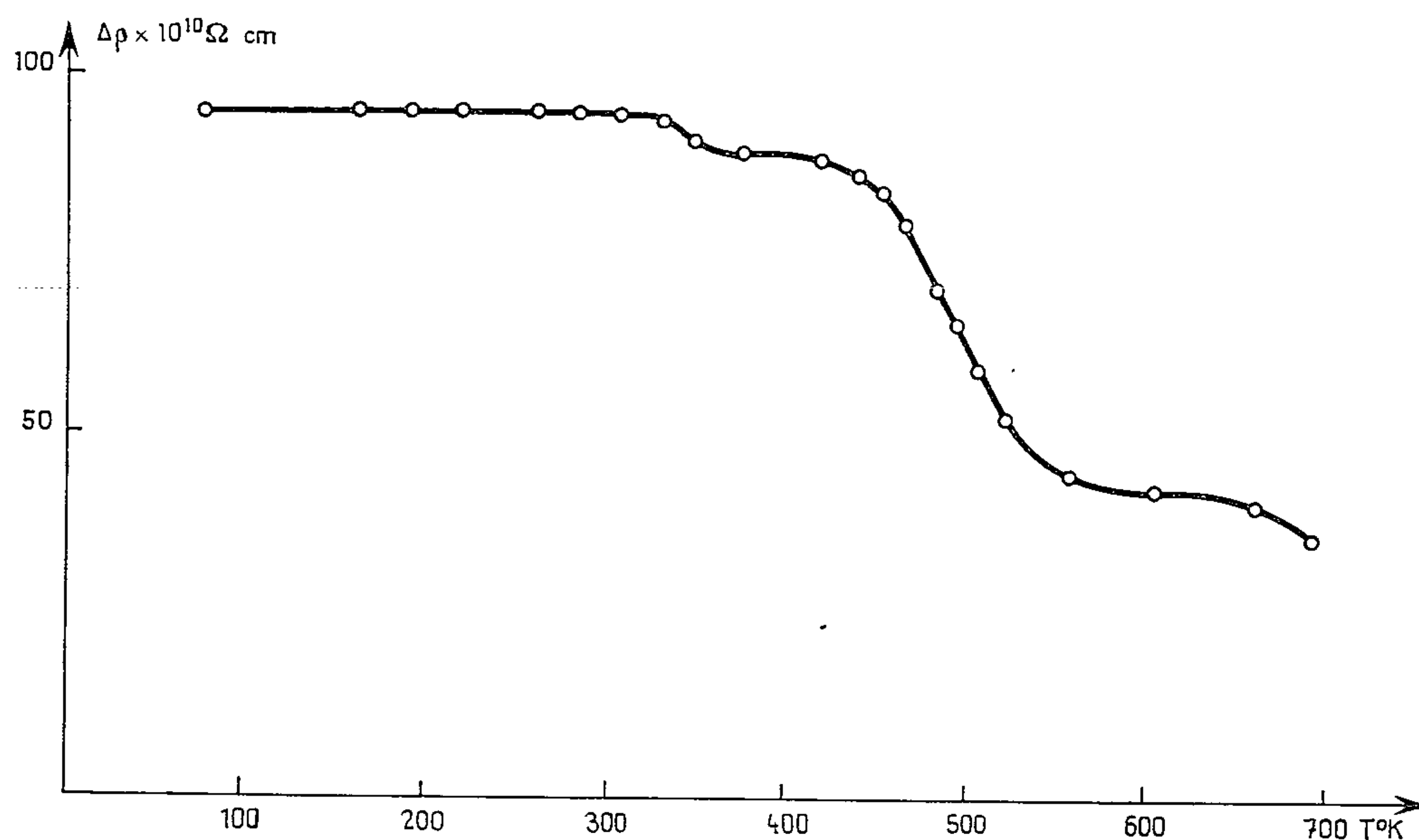


Fig. 1.

Durée d'un recuit à chaque température : 10 mn.
Rapport de pureté de l'échantillon : $r_1 = 7$.
Résistivité résiduelle : $\rho_i = 0,59\ \mu\Omega.\text{cm}$.

à la température ambiante, ce rapport est de 13,85, ce qui correspond à une résistivité résiduelle de 0,009 $\mu\Omega$.cm.

Le problème a été alors de préserver le métal d'une éventuelle pollution au cours de la trempe et des études de revenu, ce qui nous a conduits au dispositif suivant. L'échantillon, sous forme d'un fil de quelques centimètres de long et de 8/100 de millimètre de diamètre est placé horizontalement dans une ampoule en pyrex soigneusement dégazée. Les prises de potentiel,

distantes d'environ 3 cm, sont soudées; l'ampoule est remplie d'hélium pur sous une pression de 3 atm à la température ambiante. Elle est ensuite plongée en permanence dans un bain d'azote liquide.

Le fil est porté à haute température par effet Joule et trempé par coupure de courant. Ce procédé présente deux avantages : d'une part l'utilisation d'un bain de trempe peut être une cause de pollution de l'échantillon et d'autre part la pénétration du fil dans un milieu liquide s'accompagne d'un écrouissage parfois important qui complique l'analyse des effets dus à la trempe.

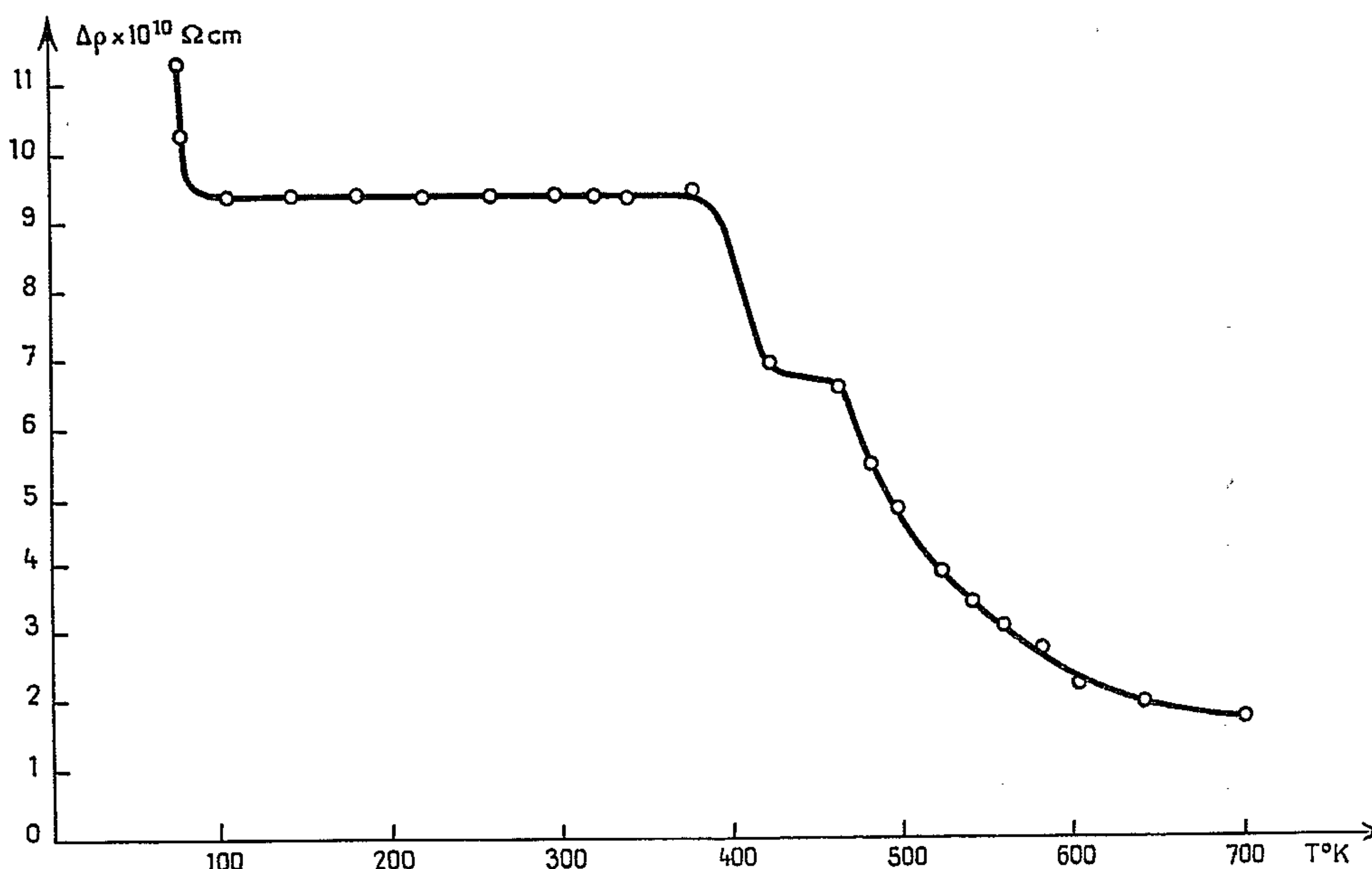


Fig. 2.

Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn.
Rapport de pureté de l'échantillon : $\eta = 9{,}9$.
Résistivité résiduelle : $\rho_i = 0{,}24\ \mu\Omega.\text{cm}$.

La vitesse de refroidissement est très sensible à la pression d'hélium et, dans les conditions indiquées auparavant, elle est de 14 600°C/s à l'instant de la coupure du courant.

Cette vitesse de trempe semble suffisamment rapide; il est en effet facile d'apprécier la variation de résistivité associée à la trempe des lacunes. L'énergie de formation étant voisine de 1,4 eV [(1), (2)], la concentration en lacunes à 1000°C est d'environ 7.10^{-6}; si l'on prend la valeur de $4\ \mu\Omega.\text{cm}/\%$ donnée par Seeger (3) pour la résistivité des lacunes, une trempe à partir de 1000°C doit s'accompagner d'une variation de résistivité de l'ordre de $2{,}8.10^{-3}\ \mu\Omega.\text{cm}$. Cette valeur correspond bien à la moyenne des grandeurs observées et amène à penser que le processus de trempe est efficace lorsqu'il existe un stade de revenu dû aux monolacunes.

Au cours de la préparation et de la mise en place de l'échantillon, la pollution n'a pu être totalement évitée, si bien que, suivant les cas, nous étudions des fils dont le rapport de résistivité varie de 7 à 13,8.

Les expériences ont porté sur une trentaine de fils et les graphiques 1, 2 et 3 permettent d'indiquer les résultats. Ils se rapportent à trois échantillons de rapport respectif : 7, 9,9 et 13,1.

Dans chaque cas la variation de résistivité au cours du recuit suivant une trempe à partir de 1000°C décrit l'évolution de l'échantillon. Les courbes représentées sont des isochrones; l'échantillon est successivement recuit

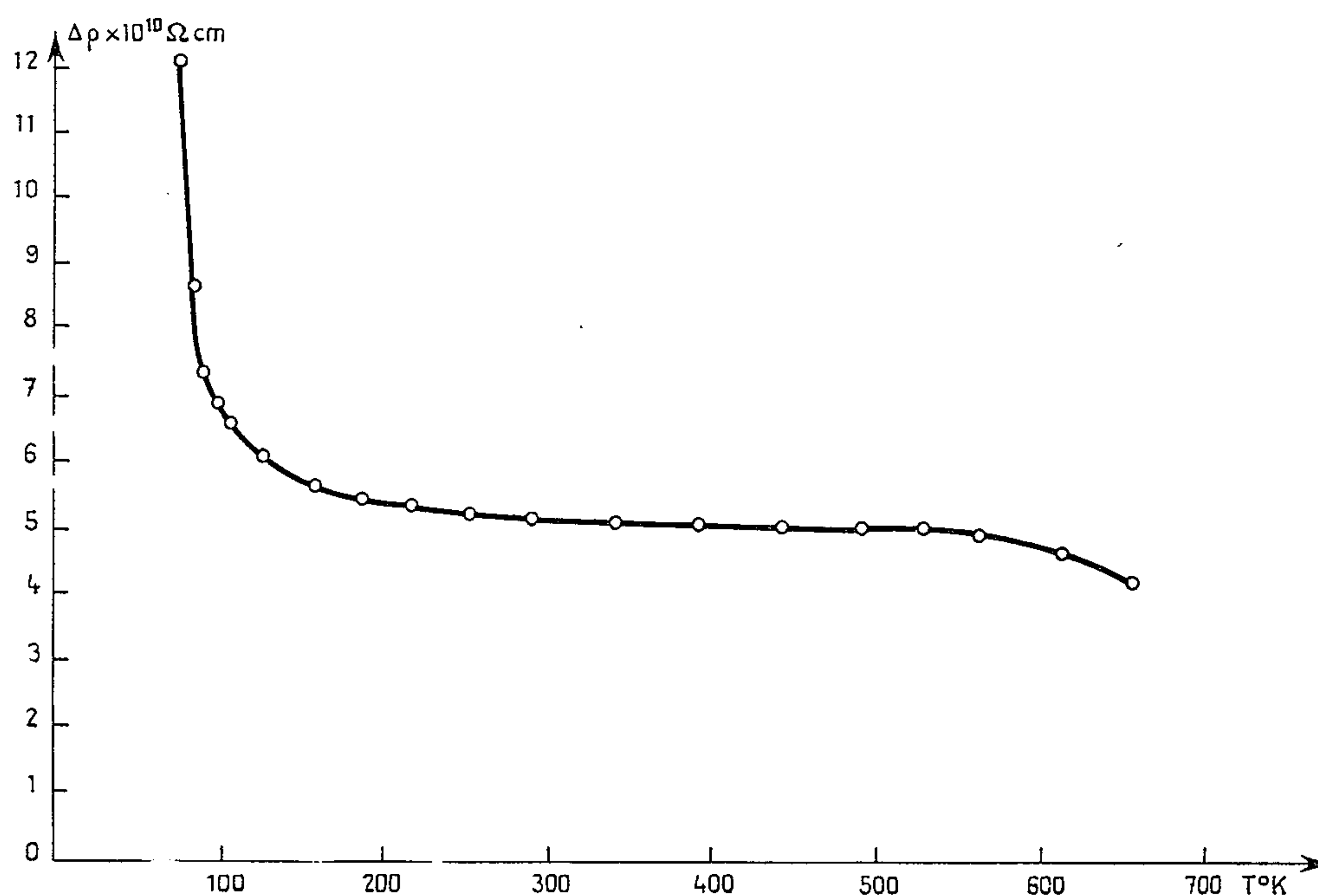


Fig. 3.

Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn.
Rapport de pureté de l'échantillon : $\eta = 13$.
Résistivité résiduelle : $\rho_i = 0,045\ \mu\Omega.\text{cm}$.

pendant des intervalles de temps égaux à des températures croissant régulièrement d'un recuit au suivant. Chaque point représente l'état de l'échantillon après un tel recuit à la température indiquée en abscisse. Cette méthode met en évidence les différents stades de recuit.

La première figure relative à l'échantillon le moins pur révèle deux stades : l'un, peu important, à la température de 90°C et un deuxième, correspondant à la plus grande partie du revenu, aux environs de 240°C. L'étude de ce stade donne une valeur de 1,5 eV pour l'énergie de migration du défaut intéressé; on peut donc l'attribuer aux lacunes et le désigner sous le nom de stade IV. Sur ce point, nos résultats sont en accord avec ceux obtenus soit par trempe à l'eau (4), soit par déformation à froid [(5), (6)].

La situation est très différente si l'on examine l'échantillon le plus pur (*fig.* 3). Il n'existe plus qu'un seul stade de recuit juste au-dessus de la température de l'azote liquide; dès 90°K, le recuit est terminé.

Enfin, avec un échantillon de rapport 9,9, nous nous trouvons dans une situation intermédiaire. La figure 2 révèle un stade à basse température correspondant à peu près à 20 % du revenu et deux stades au-delà de la température ambiante et qui pourraient s'apparenter au stade IV.

L'analyse détaillée de ces différents stades est en cours et des expériences à l'hydrogène liquide sont envisagées pour préciser la nature du stade à basse température. Les résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

En conclusion, on peut noter que le stade lacune n'apparaît au cours du recuit succédant à une trempe que lorsque l'échantillon est suffisamment impur. La monolacune ne serait conservée qu'en s'associant aux impuretés.

Lorsque l'échantillon est plus pur, les lacunes semblent avoir tendance à s'associer et le stade à basse température pourrait être lié à des agglomérats. Cette idée est actuellement une hypothèse de travail, mais elle est compatible avec une énergie de liaison appréciable lacune-lacune ou lacune-impureté.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) NAKAMURA, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 2167.
(2) SEEGER, SCHOTTKY et SCHUMACHER, *Phys. Stat. sol.*, 11, 1965, p. 363.
(3) SEEGER, *Z. Physik*, 146, 1956, p. 217.
(4) SCHUMACHER, SCHULE et SEEGER, *Z. Naturforschung*, 17 *a*, 1962, p. 228.
(5) BELL, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 363.
(6) SOSIN et BRINKMAN, *Acta Met.*, 7, 1958, p. 478.

(*Laboratoire de Physique du Solide, École des Mines, Parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle*).

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Évolution de la résistance à la traction des trichites d'alumine en fonction de leur diamètre.* Note (*) de MM. **Jean Frentzel** et **Jean Schmitt**, présentée par M. Jean Wyart.

La variation de la résistance à la traction des trichites en fonction de leur diamètre n'a été mesurée jusqu'à présent que dans l'intervalle de 1 à 10 μ tant pour les métaux (cuivre et fer) que pour les céramiques (oxyde d'aluminium). Les charges à la rupture des trichites atteignent des valeurs nettement plus élevées que celles observées pour les monocristaux classiques. Cet accroissement de la cohésion provient de l'absence ou de la très faible concentration en dislocations-coin, initiateurs de fissures. Suivant Frank ([1]), on peut supposer qu'une trichite croît à partir d'une dislocation-vis du germe initial avec un vecteur de Burgers parallèle à l'axe de croissance. Ce mode de croissance suivant une direction préférentielle n'est possible que pour des conditions de sursaturation bien définies.

Nous avons étudié l'évolution de la résistance à la traction des trichites d'oxyde d'aluminium (corindon) ayant un diamètre de section de rupture compris entre 5 et 300 μ. Ces trichites ont été obtenues par précipitation en phase gazeuse ([2]).

En modifiant le taux de sursaturation du milieu cristallogène, nous obtenons comme Devries ([3]) deux faciès de trichites de corindon :

1. Le type A_2 qui se développe suivant [11.0];
2. Le type C qui se développe suivant [00.1].

Avant d'effectuer une mesure de résistance à la traction, on extrait une trichite de son milieu de croissance pour la monter sur un châssis assurant sa cohésion pendant la manipulation. Cette trichite est ensuite placée entre deux mordaches d'une machine d'essai de haute précision. La contrainte est appliquée par déplacement d'une mordache à la vitesse de 0,5 mm/mn dans la direction d'allongement de la trichite. Aucune déviation à la loi de Hooke n'est observée et la rupture a lieu sans déformation plastique. En effet, le corindon ne présente un début de plasticité que vers 1140°C ([4]) et celle-ci est nulle à température ordinaire. La section de chaque trichite est mesurée au site de fracture au microscope métallographique. L'erreur d'appréciation sur le diamètre atteint 25 % pour les trichites très fines (5 μ) et environ 5 % pour les plus grosses (300 μ). Le plan de cassure pour les trichites A_2 est perpendiculaire à la direction de l'effort ce qui correspond au plan réticulaire (1120), mais cette cassure est quelconque pour les trichites du type C.

En traçant les valeurs expérimentales en coordonnées logarithmiques de la résistance à la traction en fonction de l'inverse du diamètre (*figure*), on

aperçoit la présence de deux droites de pentes différentes qui se rejoignent aux faibles valeurs du diamètre. Ces deux droites correspondent aux deux types de trichites et l'on peut en déduire les fonctions suivantes :

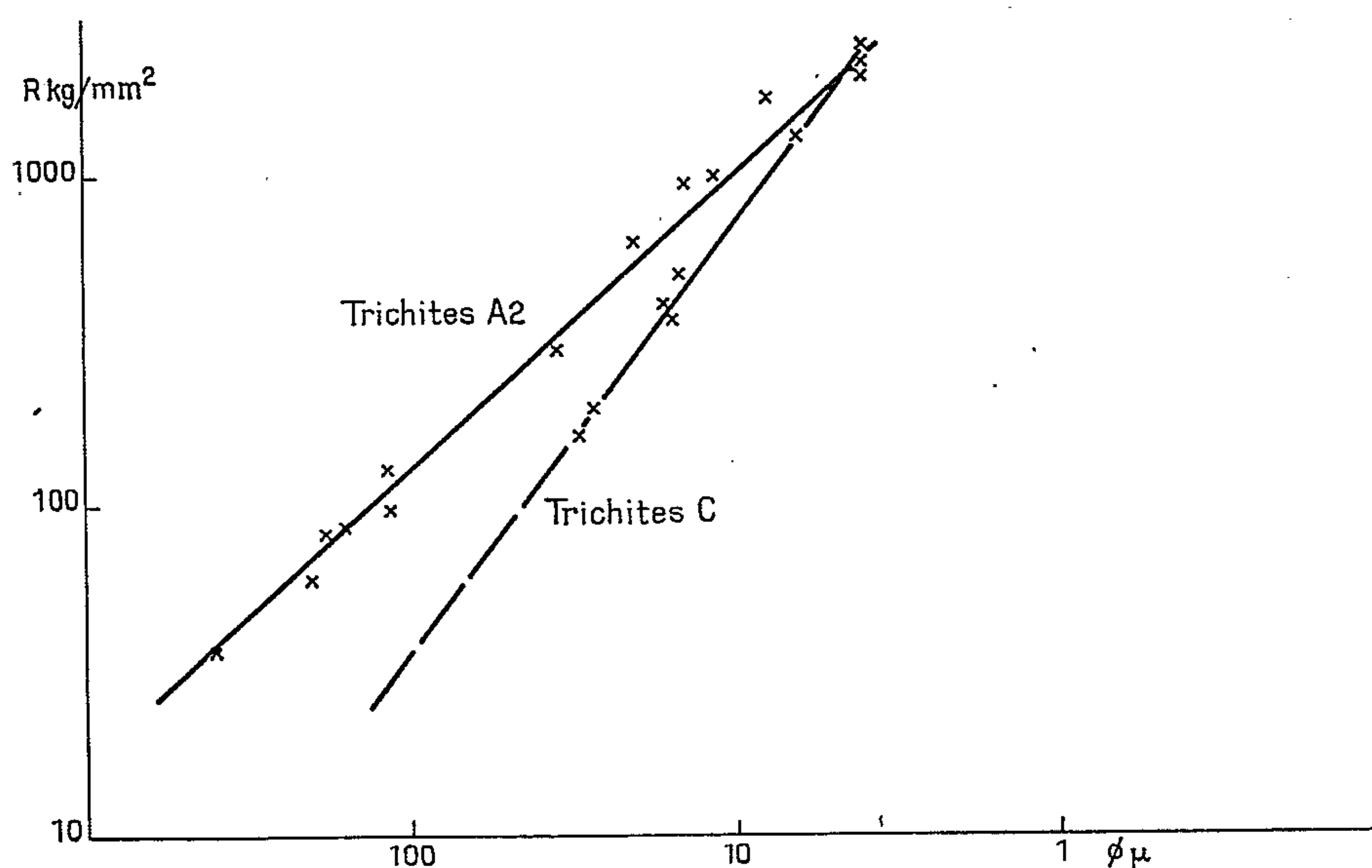
1. *pour les trichites du type* A_2 *:*

$$R_{kg/mm^2} = \frac{10\,kg/mm}{d_{mm}} + 15\,kg/mm^2;$$

2. *pour les trichites du type* C *:*

$$R_{kg/mm^2} = \frac{0{,}07\,kg}{d^2_{mm^2}} + 7\,kg/mm^2.$$

Dans une précédente publication portant sur les trichites de corindon ultra-fines (de 1 à 8 μ), Mehan (5) et Sutton (6) n'avaient pu distinguer



l'existence de deux familles de points correspondant aux deux types de trichites. Les trichites du type A_2 présentent une résistance à la rupture plus élevée que celles croissant perpendiculairement au plan basal. Par ailleurs cette différence s'estompe pour les très faibles sections. Kronberg (7) en étudiant les monocristaux d'alumine obtenus par le procédé Verneuil avait observé un glissement préférentiel suivant [11.0]. Pour les trichites de cuivre et de fer de diamètre compris entre 2 et 15 μ, Brenner (8) et Brouzet (9) n'ont mis en évidence qu'une évolution hyperbolique donnée par les fonctions suivantes :

1. *pour le cuivre :*

$$R_{kg/mm^2} = \frac{0{,}41\,kg/mm}{d_{mm}} + 36\,kg/mm^2;$$

2. *pour le fer :*

$$R_{kg/mm^2} = \frac{1{,}63\,kg/mm}{d_{mm}} - 50\,kg/mm^2.$$

L'existence de deux types d'évolution de la résistance mécanique en fonction du diamètre, peut être interprétée par la prédominance, dans le cas des trichites A_2, des effets de surface et pour les trichites C des effets de volume.

Les principaux effets superficiels observés sont les zones de décroissance cristalline et les excroissances parasites sur les faces parallèles à l'axe d'allongement. Par contre, les trichites du type C sont plus sensibles aux effets internes telles les relaxations des contraintes d'origine mécano-thermiques. Enfin, la disparition des deux effets pour les très faibles sections, montre que la perfection cristalline est presque idéale pour ces trichites ultrafines dont la résistance mécanique atteint 2 400 kg/mm² pour une valeur théorique de 3 500 kg/mm².

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) F. C. FRANK, *Phil. Mag.*, 42, 1951, p. 1014.
(2) J. SCHMITT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4480.
(3) R. C. DEVRIES et G. W. SEARS, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2837.
(4) E. STOFEL et H. CONRAD, *Trans. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 1053.
(5) R. L. MEHAN, E. FEINGOLD et A. GATTI, G. E. R 65-RD 36, 1965.
(6) W. H. SUTTON et J. H. CHORNE, G. E. R 65-SD 2, 1965.
(7) M. L. KRONBERG, *Acta Mat.*, 5, 1957, p. 507.
(8) S. S. BRENNER, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, 1484.
(9) E. BROUZET et R. CONTE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1089.

(*Compagnie Française Thomson-Houston*
D. T. N. Laboratoire des Matériaux,
1, *rue des Mathurins, Bagneux, Seine.*)

PHYSIQUE DE L'ÉTAT CRISTALLIN. — *Étude interférométrique de la diffusion Brillouin du chlorate de sodium au voisinage de* 2 537 Å. Note (*) de MM. **Louis Cecchi** et **Charles Bouhet**, présentée par M. Alfred Kastler.

Utilisant un montage et une technique déjà décrits [1], nous comparons à l'expérience les prévisions théoriques [2] relatives aux raies Brillouin de trois échantillons de chlorate de sodium d'orientations cristallographiques différentes, mettant en évidence les symétries différentes des matrices élastique et élastooptique.

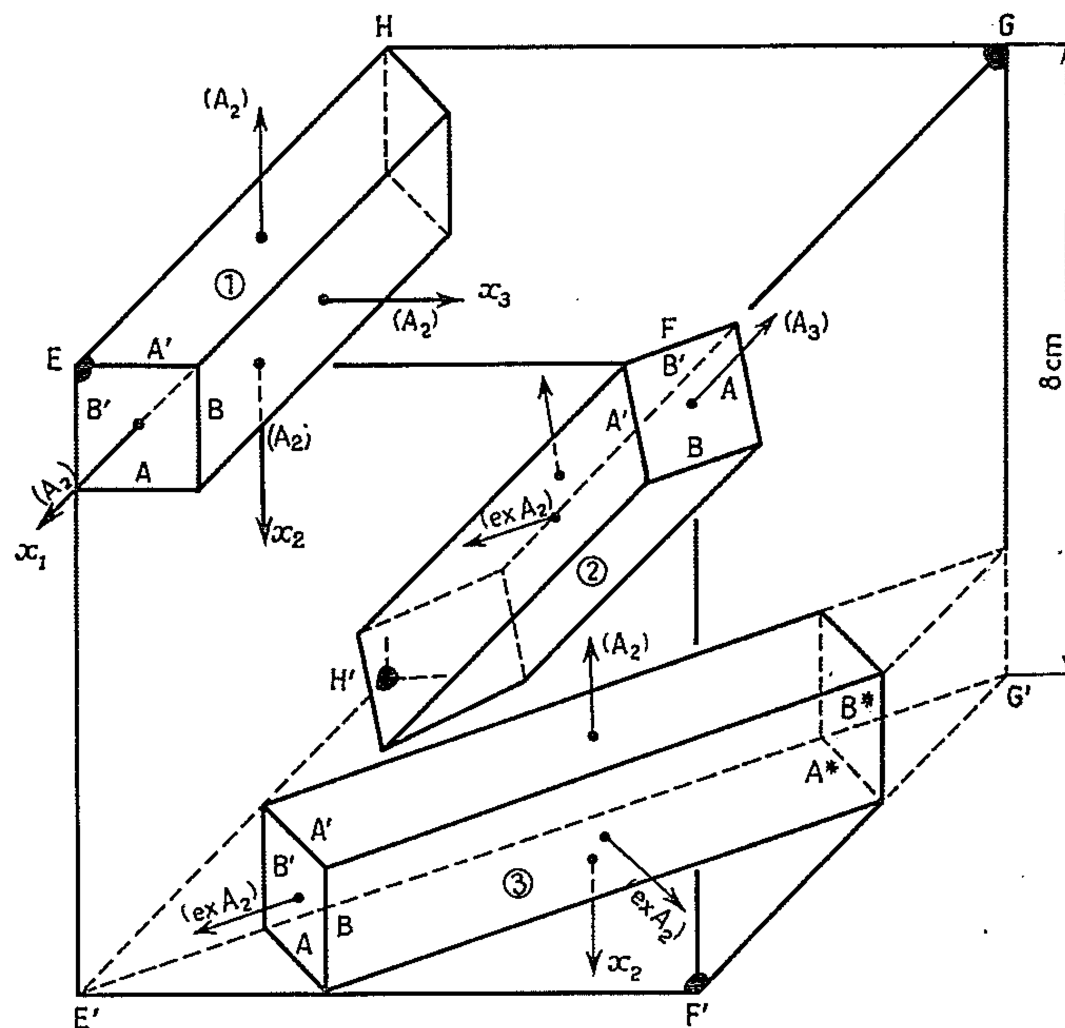


Fig. 1.

1. Les échantillons ont été taillés comme l'indique la figure 1 dans un cristal cubique de 8 cm d'arête obtenu au laboratoire [3] : ClO_3Na appartient à la classe 2.3, tétratoédrie du système cubique; la matrice des constantes élastiques (responsables des écarts Brillouin $\delta\sigma$) a la symétrie du réseau cubique, tandis que la matrice des constantes élasto-optique (responsables des intensités) a seulement la symétrie de la classe m 3, parahémiédrie du système; il en résulte que la disposition des axes de référence x_1, x_2, x_3 de cette matrice par rapport au milieu cristallin, n'est pas arbitraire; celle de la figure a été déterminée par recoupements à partir de l'étude des échantillons n°s 2 et 3.

Nous repérons un cas de diffusion par une lettre et un indice : B_3, par exemple, signifie qu'il s'agit de l'échantillon n° 3 éclairé suivant la grande face B et diffusant par la petite face voisine de cette lettre sur la figure.

2. *Influence de la polarisation rotatoire.* — ClO_3Na étant un milieu actif, la vibration diffusée par un élément de volume éclairé dans le cristal subit une rotation qui dépend de la distance de cet élément à la face de sortie. Il en résultait, dans les conditions de nos expériences, une dépolarisation presque complète des raies de diffusion. Un calcul simple permettait de prévoir les modifications à apporter aux formules reliant les hauteurs et les largeurs des pics enregistrés aux coefficients β de la Note I; en outre, seules devenaient mesurables les quantités $\beta = \beta_{AP} + \beta_{BP} + \beta_{AQ} + \beta_{BQ}$ [*cf.* (4), p. 124-128].

Les conclusions de ce paragraphe ont été vérifiées expérimentalement en comparant des enregistrements obtenus avec et sans polarisation du faisceau diffusé.

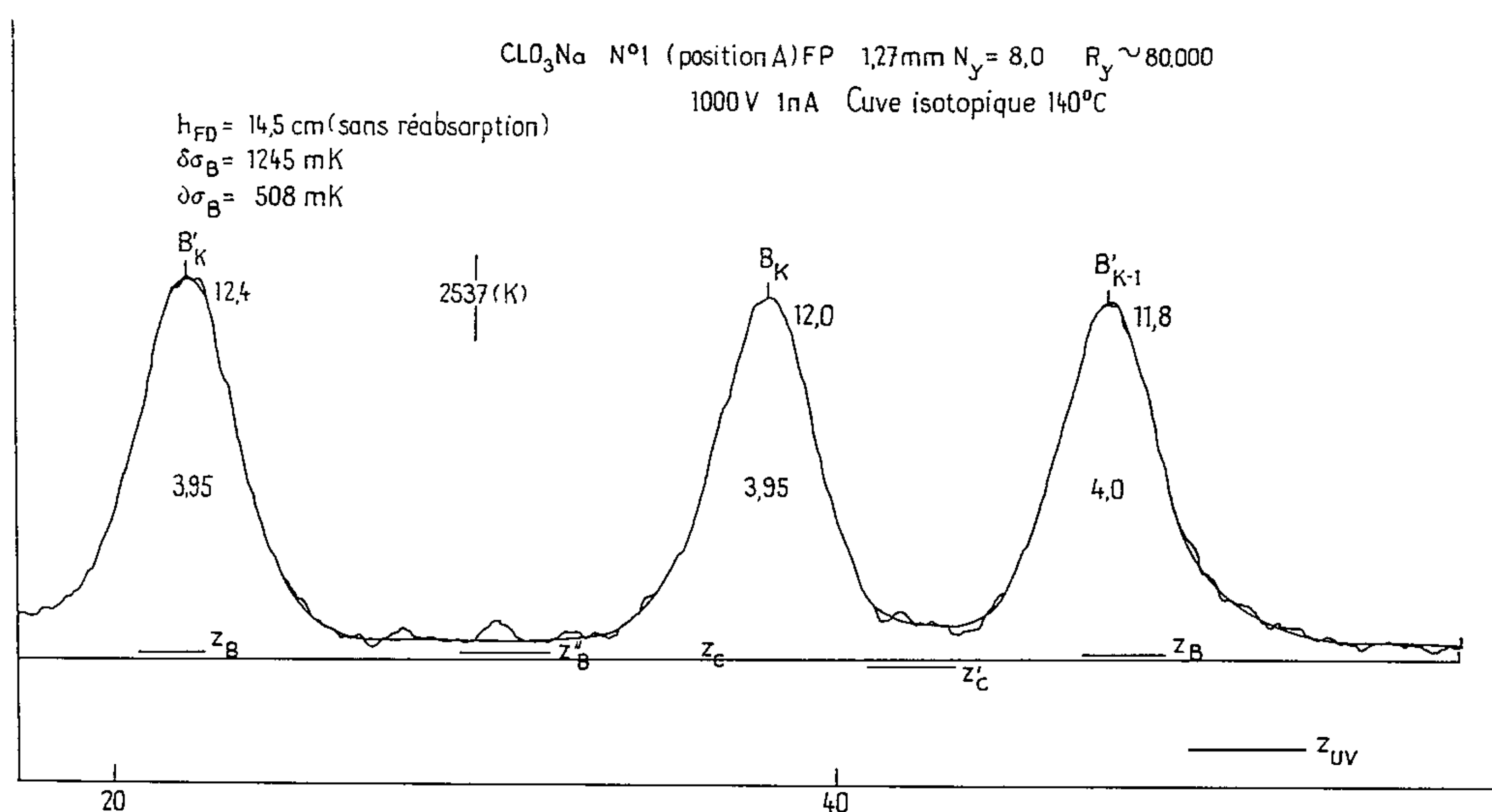


Fig. 2.

3. *Remarques concernant les résultats des paragraphes suivants.* — Les valeurs théoriques ont été calculées avec les constantes élastiques de Huntington (5) et les constantes élasto-optiques de Mason (6).

Expérimentalement, seules étaient accessibles les quantités concernant l'onde élastique longitudinale ou quasi longitudinale; un gain de sensibilité de 5 aurait été nécessaire pour pouvoir effectuer des mesures sur les composantes transversales. La dispersion des résultats pouvait être considérée comme satisfaisante : 2 à 3 ‰ sur les $\delta\sigma$, 5 à 8 % sur les β.

Nous ne donnons pas, pour chaque cas, les résultats concernant l' « élargissement par convergence » (Note II, § 2 et 3 *c*) : comme dans le cas de ClNa, la raie de fausse-diffusion avait même largeur que la radiation excitatrice, les raies Brillouin une largeur légèrement supérieure à la valeur $s \oplus w \oplus \gamma = 0{,}14\ \delta\sigma$ obtenue en supposant $S \star W$ de type gaussien.

La fausse diffusion (F. D.) ne se révèle gênante que quand elle est trop intense. Dans le cas A_1 par exemple, $\varphi(\text{F. D.}) \simeq 1,2\,\varphi(\text{B})$; les enregistrements permettent des mesures aisées sans réabsorption par la cuve à vapeur de mercure et, *a fortiori*, avec réabsorption (*fig.* 2). Par contre, pour $A_3\,\varphi(\text{F. D.}) \simeq 730\,\varphi(\text{B})$; il subsiste un résidu même après réabsorption; de plus, la fausse diffusion de la radiation $\lambda = 2\,535$ Å apparaît sur un autre ordre et complique les interférogrammes : il devient indispensable de procéder à une reconstitution graphique des courbes [*fig.* 3; *cf.* (4), § V.3.4 et V.3.5].

4. ClO_3Na n° 1. — L'étude a porté sur neuf enregistrements en position A_1 et huit en position B_1; ces positions sont équivalentes en théorie par suite de l'existence des axes (A_3) et de la propriété de l'effet Brillouin

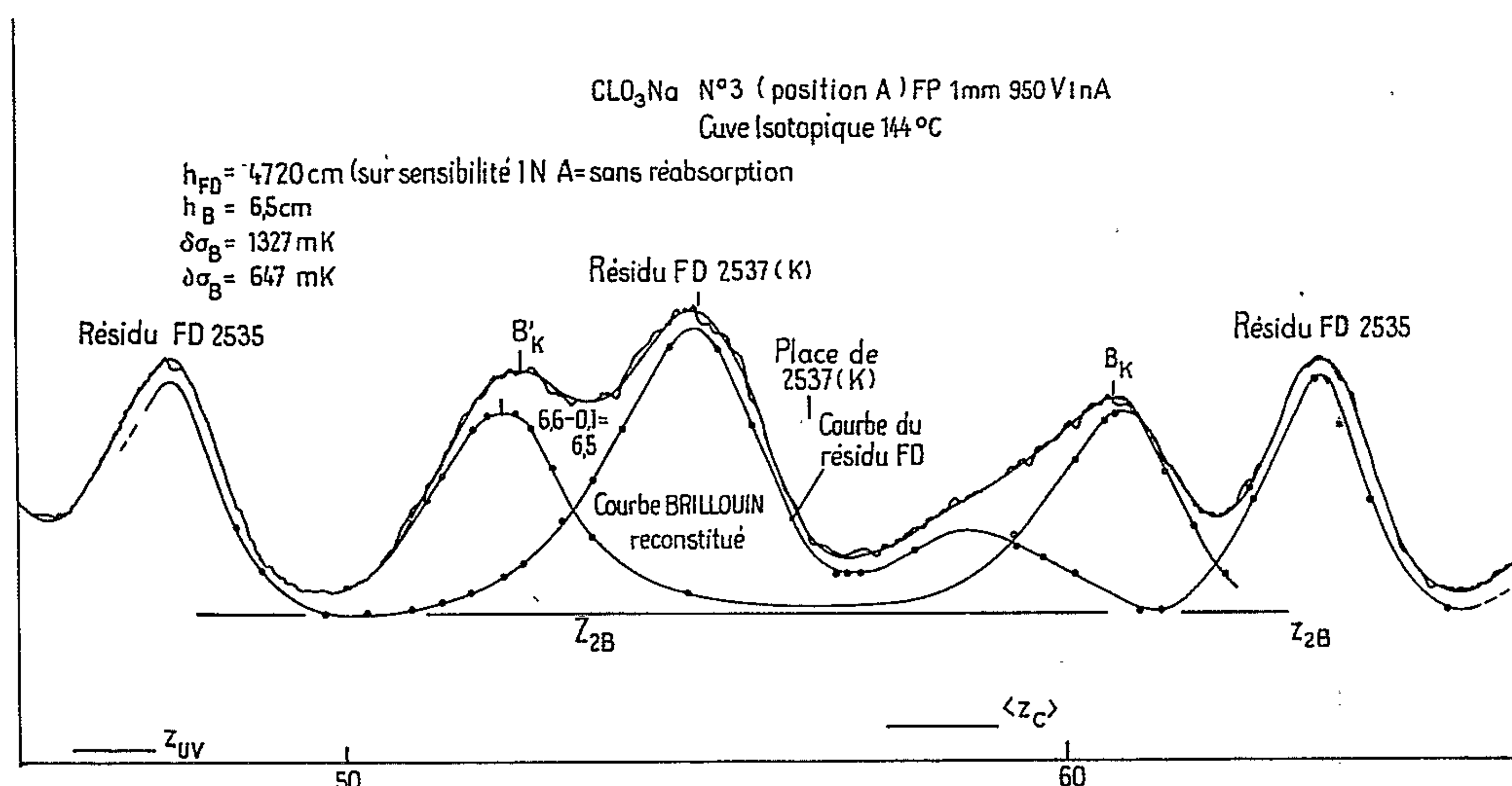


Fig. 3.

d'être invariant dans la permutation incident-diffusé. Nous n'avons effectivement constaté aucune différence systématique entre les deux séries d'enregistrements en ce qui concerne la diffusion Brillouin. La moyenne de toutes les mesures a donné

$$\delta\sigma = 1240 \pm 5\,\text{mk} \quad \text{et} \quad \beta = (13,4 \pm 0,8)\,.\,10^{-14} \quad (\varphi = 3,1\,.\,10^{-10}\,\Phi_0),$$

en bon accord avec les valeurs prévues $\delta\sigma = 1244$ mk et $\beta = 13,1\,.\,10^{-14}$.

L'accord entre les β théoriques et expérimentaux soulève la question de la variation des constantes élasto-optiques avec la longueur d'onde qui serait donc bien plus faible pour le ClO_3Na que pour le ClNa (*cf.* § 3 *c*, Note II).

Pour la fausse diffusion, par contre, nous avons trouvé $\varphi_{FD} = 110\,.\,10^{-10}\,\Phi_0$ en position A_1 et $3,4\,.\,10^{-10}\,\Phi_0$ en position B_1; cette importante différence peut être due à un groupement des défauts du cristal selon des plans parallèles à Ox_3.

5. ClO_3Na nº 2. — Le cristal a été étudié en position A_2 seulement (huit enregistrements); nous avons trouvé

$$\delta\sigma = 1280 \pm 5 \text{ mk} \quad \text{et} \quad \beta = (9,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-14} \quad (\varphi = 2,2 \cdot 10^{-10} \Phi_0),$$

en bon accord avec les valeurs théoriques $\delta\sigma = 1282$ mk et $\beta = 11,1 \cdot 10^{-14}$.

6. ClO_3Na nº 3. — En ce qui concerne les *intensités*, la symétrie du cristal entraîne l'équivalence des positions A_3 et A_3^* et des positions B_3' et B_3^*; la symétrie plus élevée de la matrice des constantes élasto-optiques (*cf.* § 1) entraîne l'équivalence de A_3 et de A_3', mais non celle de B_3 et de B_3'.

Toutes les positions A_3 (resp. B_3) conduisent par contre aux mêmes *écarts en fréquence* d'après la remarque du paragraphe 1.

Ces prévisions ont été vérifiées sur le cristal nº 3 dans les positions A_3, A_3^*, B_3 et B_3^*. Les résultats de l'étude d'une vingtaine d'enregistrements sont résumés ci-dessous :

$$\delta\sigma \begin{cases} (A_3 \text{ et } A_3^*) : & 1219 \pm 5 \text{ mk} \quad \text{pour } 1224 \text{ prévus} \\ (B_3 \text{ et } B_3^*) : & 1321 \pm 5 \quad » \quad\quad » \quad 1324 \quad » \end{cases}$$

aucune différence systématique entre les positions A_3 et A_3^* d'une part, B_3 et B_3^* de l'autre.

$$10^{14}.\beta \begin{cases} A_3 : & 12,7 \pm 0,8 \text{ mk} \quad \text{pour } 12,8 \text{ prévus} \\ A_3^* : & 12,3 \pm 0,8 \quad » \quad\quad » \quad 12,8 \quad » \\ B^3 : & 10,2 \pm 0,8 \quad » \quad\quad » \quad 10,3 \quad » \\ B_3^* : & 12,2 \pm 0,8 \quad » \quad\quad » \quad 13,4 \quad » \end{cases}$$

L'accord avec la théorie est satisfaisant; il appelle les mêmes remarques qu'au paragraphe 4 en ce qui concerne la variation des β avec la longueur d'onde.

$$\varphi_{\text{F.D.}} \quad (A_3 \text{ et } A_3^*) : \quad 122 \cdot 10^{-8} \Phi_0 - (B_3 \text{ et } B_3^*) : \quad 13 \cdot 10^{-8} \Phi_0.$$

La différence entre les positions A_3 et B_3 appelle des remarques analogues à celle du paragraphe 4.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1255 (Note II).
(2) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6852 (Note I).
(3) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1823.
(4) L. Cecchi, *Thèse*, Montpellier, 1964.
(5) Huntington, *Solid State Physics*, 7.
(6) W. P. Mason, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 529.

(*Laboratoire de Physique de l'État cristallin,*
Faculté des Sciences, chemin des Brusses,
Montpellier, Hérault.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectre d'énergie et distribution angulaire de la réaction (n, α) produite sur le soufre* 32 *par des neutrons de* 3,2 MeV. Note (*) de MM. **Bernard Chambon**, **Roland Billerey**, **Raymond Salin** et **Jean Depraz**, présentée par M. Francis Perrin.

La réaction $^{32}_{16}S(n, \alpha_0)^{29}_{14}Si$ a été étudiée au moyen de détecteurs à jonctions. Le spectre d'énergie et la distribution angulaire du α_0 sont obtenus pour une énergie de neutrons de 3,2 MeV.

L'emploi des détecteurs à jonctions au silicium a permis récemment l'étude des spectres d'énergie et des distributions angulaires des α de

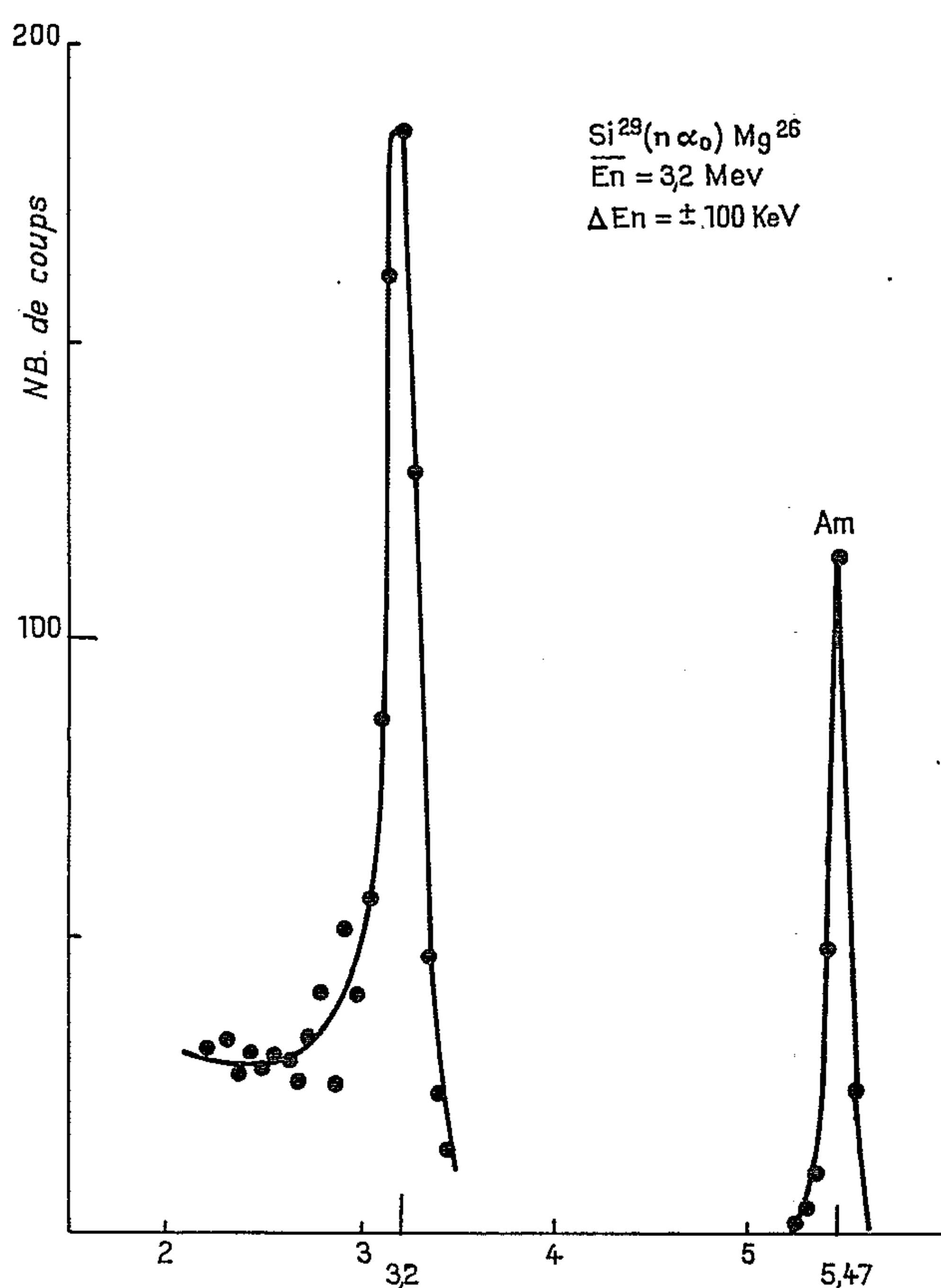


Fig. 1.

plusieurs réactions (n, α) avec des neutrons de 14 MeV [1]. Un très petit nombre de mesures, par exemple $^{40}Ca(n, \alpha)$, $^{64}Zn(n, \alpha)$ [2] ont été faites avec des neutrons de plus basse énergie. Nous avons entrepris l'étude de la réaction $^{32}_{16}S(n, \alpha_0)^{29}_{14}Si$ avec des neutrons de 3,2 MeV. Le Q de la

réaction étant de 1,53 MeV ([3]), nous avons pu ainsi observer correctement le pic de la réaction $^{32}_{16}S(n, \alpha_0)$ suffisamment séparé du pic $^{29}_{14}Si(n, \alpha_0)^{16}_{12}Mg$ ($Q = -0,02$ MeV).

Dans cet article, nous indiquons le spectre des α_0 émis dans la réaction $^{32}_{16}S(n, \alpha_0)$ et nous donnons les résultats préliminaires de la distribution angulaire pour $\overline{E}_n = 3,2$ MeV.

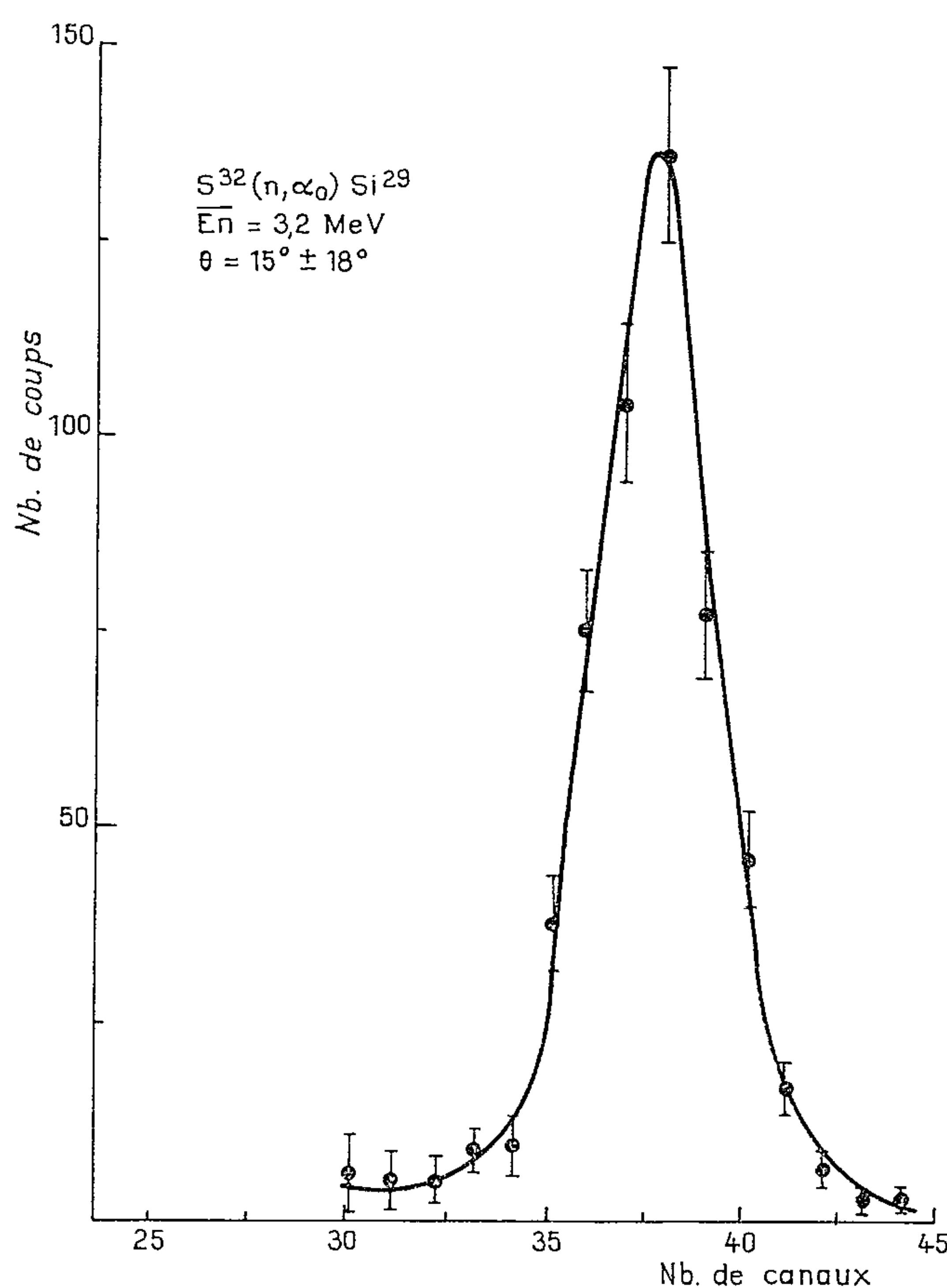


Fig. 2.

Les neutrons sont produits par la réaction $D(d, n)^3He$ sur une cible mince deutériée avec des deutons accélérés par un Cockroft-Walton de 1,2 MeV fonctionnant à 450 keV. L'énergie des neutrons est déterminée par le pic de la réaction $^{28}_{14}Si(n, \alpha_0)$ (*fig.* 1). L'épaisseur de la cible deutériée est de 150 keV pour des deutons de 450 keV.

Le monitorage du flux de neutrons est assuré par la méthode de la particule associée à l'aide d'un détecteur à jonction ([4]). La dispersion en énergie des neutrons est de 100 keV.

Les α_0 de la réaction $^{32}_{16}S(n, \alpha_0)$ sont détectés par deux détecteurs au silicium placés à 180° l'un de l'autre que nous avons nous-mêmes fabriqués pour réduire au maximum le fond dû au silicium.

L'ensemble cible-détecteur est maintenu sous vide dans une enceinte en aluminium tournant autour d'un axe passant par le centre de la cible de soufre.

La cible, obtenue par évaporation sous vide sur un support mince d'aluminium de 1,3 cm de diamètre, a une épaisseur de 0,8 mg/cm² et est placée à 9,4 cm de la source de neutrons.

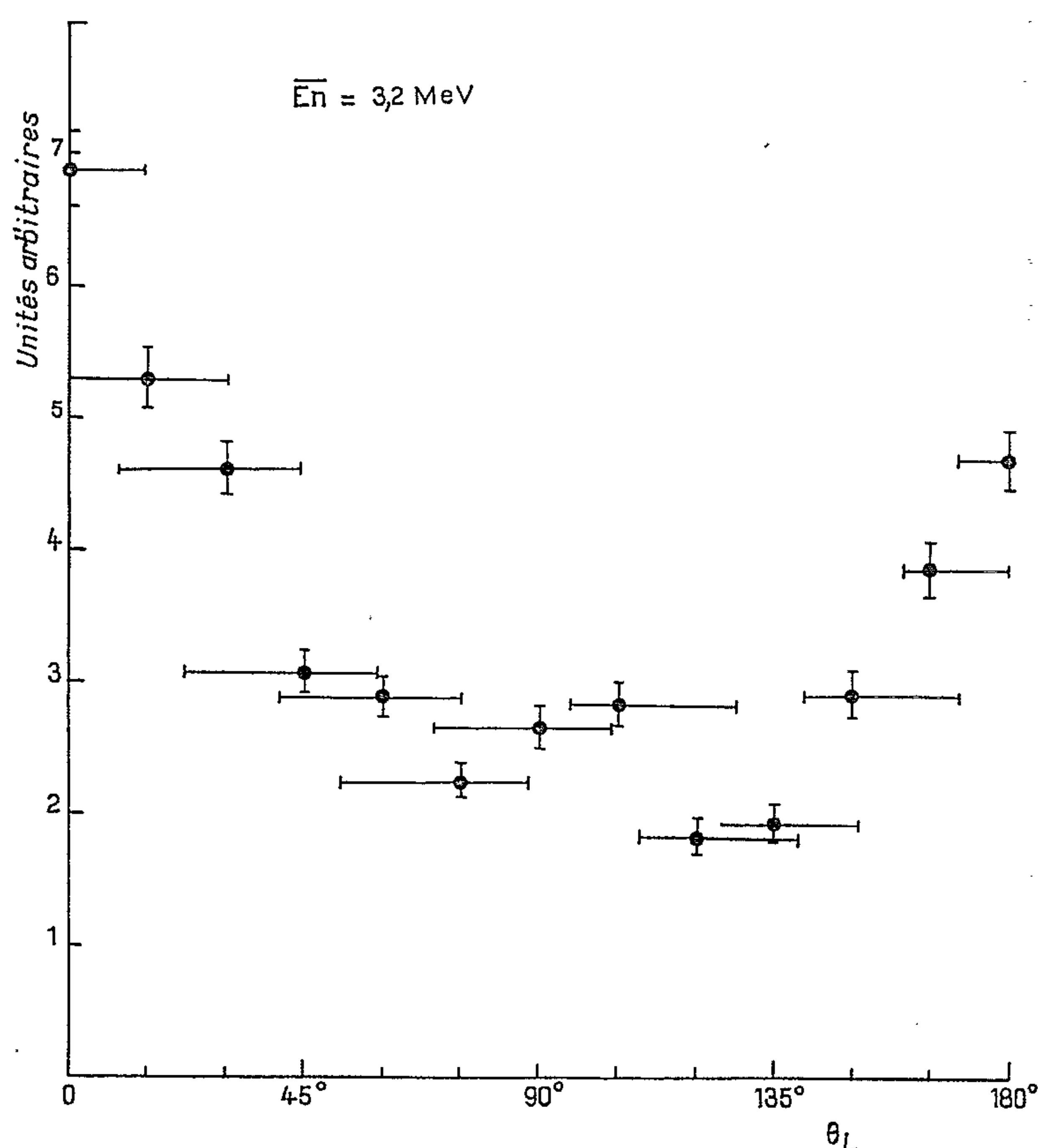


Fig. 3.

Les deux détecteurs, d'aire sensible 20 et 40 mm² sont respectivement disposés à 1,5 et 1,8 cm de la cible. Les dispersions angulaires indiquées sur la courbe de distribution angulaire sont de l'ordre de 20° au maximum; elles sont inégales, la cible de soufre étant placée à 45° par rapport au faisceau moyen de neutrons.

Le fond a été déterminé pour chaque position; il est pratiquement inexistant dans la région du pic de ${}^{32}_{16}S(n, \alpha_0)$.

La figure 2 donne le spectre d'énergie du pic ${}^{32}_{16}S(n, \alpha_0)$ à $\overline{E}_n = 3,2$ MeV $\pm$ 0,1 pour $\theta_L = 15°$ dans le système laboratoire.

La figure 3 donne la distribution angulaire $d\sigma(\theta)/d\Omega$ en fonction de θ_L pour $\overline{E}_n = 3,2$ MeV.

Cette distribution angulaire n'est pas symétrique autour de 90°; elle présente un effet avant légèrement supérieur à l'effet arrière et un léger maximum autour de 110°, ce qui semble indiquer que la réaction n'a pas lieu uniquement par formation du noyau composé.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) U. FACCHINI, M. G. MARCAZZAN, F. MERZARI et F. TONOLINI, *Phys. Lett.*, 1, 1962, p. 9; P. CUZZOCREA, S. NOTARRIGO et A. RUBBINO, *Nucl. Phys.*, 55, 1964, p. 364; B. LALOVIC et coll., *C. I. P. N.*, 4 *a*, (II), C/63.

(2) G. CALVI, A. S. FIGUERA et R. POTENZA, *C. I. P. N.*, 4 *a*, (I), C/248.

(3) P. M. ENDT et C. VAN DER LEUN, *Nucl. Phys.*, 34, 1962, p. 1.

(4) J. DEPRAZ, B. DUBORGEL, G. GRENIER et R. SALIN, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 390.

(*Institut de Physique nucléaire de l'Université de Lyon, 43, boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 5 juillet 1965.)

Note présentée le 28 juin 1965, de MM. *Jean-Charles Viénot* et *Claude Froehly*, Interprétation des phénomènes liés à l'émission du second harmonique dans un cristal non linéaire excité par la raie R_1 d'un laser à rubis :

Page 92, relation (2), *au lieu de*

$$A(\alpha) = 2\,\frac{\dfrac{\sin(2k_1 - k_2\cos_2^2\alpha)\,l}{2}}{2k_1 - k_2\cos_2^2\alpha}\exp\{\ldots\},$$

lire

$$A(\alpha) = 2\,\frac{\dfrac{\sin(2k_1 - k_2\cos n_2^2\alpha)\,l}{2}}{2k_1 - k_2\cos n_2^2\alpha}\exp\{\ldots\}.$$

Relation (3), *au lieu de*

$$I(\alpha) = |A|^2 = \frac{\dfrac{\sin^2\{n_0^1 - n(\alpha)\}\,\omega_1 l}{c}}{\{n_0^1 - n(\alpha)\}^2},$$

lire

$$I(\alpha) = |A|^2 = \frac{\sin^2\left\{\dfrac{n_0^1 - n(\alpha)}{c}\right\}\omega_1 l}{\{n_0^1 - n(\alpha)\}^2}.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Facteur de décomposition spectrale et susceptibilité diamagnétique des pyrocarbones.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault**, Correspondant de l'Académie, **Jean Uebersfeld**, **Jean-Gérard Théobald** et Mme **Michèle Cerutti.**

On montre l'existence d'une relation entre l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale et l'anisotropie diamagnétique des pyrocarbones.

La résonance paramagnétique électronique d'un pyrocarbone [1] a été étudiée à l'aide d'un spectromètre à réflexion et coupleur directif [2] doté d'une cavité Varian à température variable. La fréquence du klystron — qui est asservi sur la cavité du spectromètre — est mesurée en faisant battre dans un cristal une partie de la puissance émise par le klystron avec le 1845e harmonique d'un quartz à 5 MHz (9 225 MHz); la fréquence du klystron étant voisine de 9 193 MHz, on obtient un battement à la fréquence de 32 MHz. Ce battement est amplifié, puis compté à l'aide d'un compteur électronique.

Le champ magnétique est mesuré à l'aide de la résonance nucléaire des protons de l'eau. Cette résonance est détectée avec un autodyne dont la fréquence est également mesurée au compteur électronique.

Le facteur g est obtenu en admettant que la courbe de résonance a une forme de Dyson [(3), (4)], ce qui est pratiquement le cas.

La précision obtenue sur la mesure du facteur g est de 5.10^{-5}.

Pour chaque température comprise entre 89 et 723°K, le facteur g a été mesuré en fonction de l'angle α que fait le champ magnétique avec la normale au plan de la plaque.

Dans des publications antérieures [(5), (6)] il fut montré que la valeur moyenne $\bar{g}$ du tenseur de second ordre g est représentée par la relation

$$\bar{g} = \frac{g_\perp + 2g_\parallel}{3} = g_1 + (g_3 - g_1)\cos^2\alpha + \frac{g_3 - g_1}{2}(\sin^2\alpha - 2\cos^2\alpha)\,\overline{\sin^2\theta},$$

$g_\perp$ et $g_\parallel$, valeurs de $\bar{g}$ pour $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$;

θ, angle du plan de dépôt du pyrocarbone et du plan de la cristallite; g_1, g_3, facteurs de décomposition spectrale d'une cristallite qu'on mesurerait, si cela était possible, lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement ou perpendiculairement au plan de celle-ci.

En transposant au facteur de décomposition spectrale les équations utilisées par H. Gasparoux, A. Pacault et E. Poquet (7) pour étudier les susceptibilités diamagnétiques des pyrocarbones, on trouve, à partir de la formule précédente

$$(g_\perp + g_\parallel) = 2g_1 + \left(1 + \frac{\overline{\sin^2\theta}}{1 - \frac{3}{2}\overline{\sin^2\theta}}\right)(g_\perp - g_\parallel).$$

Les valeurs expérimentales de $g_\perp$ et $g_{\parallel}$ sont telles que leur somme est une fonction linéaire de leur différence quelle que soit la température; *il en résulte donc que* $\overline{\sin^2\theta}$ *et* g_1 *sont indépendants de la température.*

T° (K').	$g_{\parallel}$.	$g_\perp$.	$g_3 - g_1$.
723	2,004 62	2,021 66	0,020 11
668	2,004 80	2,023 02	0,021 58
638	2,004 97	2,024 22	0,022 80
609	2,005 07	2,025 41	0,024 09
505	2,005 35	2,030 32	0,029 58
485	2,005 38	2,032 49	0,032 12
451	2,005 63	2,033 94	0,033 54
431	2,005 72	2,037 76	0,037 96
398	2,005 93	2,039 74	0,040 05
363	2,006 08	2,043 71	0,044 58
339	2,006 53	2,047 88	0,048 99
308	2,006 73	2,052 35	0,054 05
293	2,006 76	2,054 47	0,056 52
269	2,006 98	2,057 06	0,059 33
253	2,007 43	2,060 92	0,063 37
233	2,007 57	2,065 13	0,068 19
215	2,007 62	2,067 90	0,071 42
202	2,007 94	2,073 33	0,077 47
186	2,008 34	2,078 40	0,083 00
163	2,008 60	2,081 29	0,086 12
133	2,009 09	2,095 55	0,102 44
123	2,009 87	2,102 66	0,109 94
117	2,009 51	2,105 20	0,113 37
98	2,010 12	2,115 13	0,124 41
89	2,010 19	2,120 02	0,130 13

On trouve $\overline{\sin^2\theta} = 0{,}10$ et $g_1 = 2{,}0038 \pm 0{,}0001$.

— La valeur de $\overline{\sin^2\theta}$ est en bon accord avec celle déterminée au moyen des rayons X (0,08) ou par l'étude des susceptibilités diamagnétiques (0,10) ([8]).

— La valeur de g_1 est un peu supérieure à celle du monocristal de graphite ($g_{1\,\text{graphite}} = 2{,}0026$) ([9]).

— La composante g_3 est fonction de la température. Les valeurs de $g_3 - g_1$ ainsi d'ailleurs que celles de $g_\perp$ et $g_{\parallel}$, sont réunies dans le tableau et sont bien représentées par l'équation

$$g_3 - g_1 = -0{,}014 + 0{,}174\left(1 - e^{-\frac{155}{T}}\right),$$

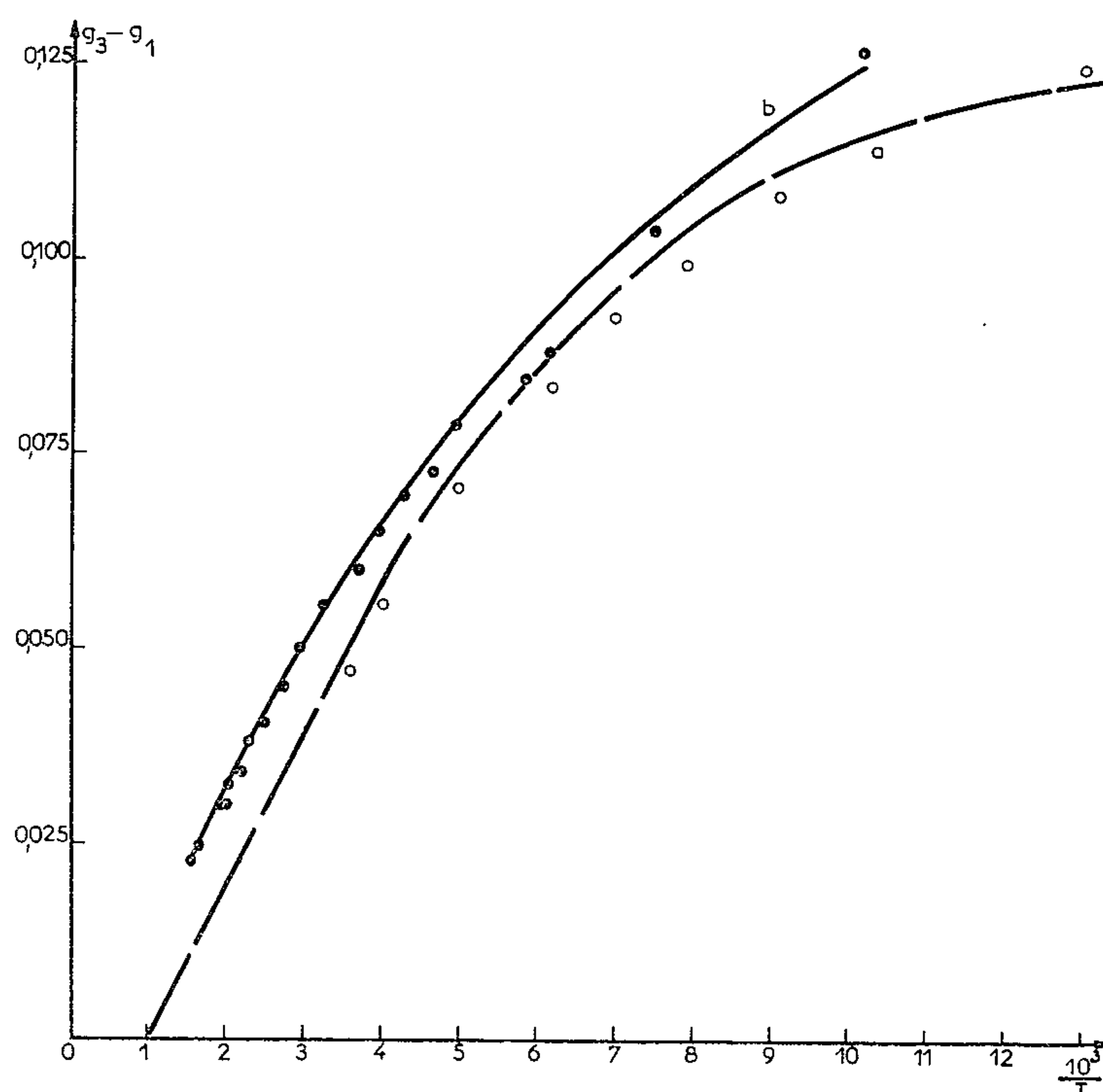
obtenue par un procédé déjà décrit ([10]).

La figure représente (courbe *b*) $g_3 - g_1 = f(1/T)$ donné par l'équation précédente (les points expérimentaux s'en éloignent peu), la variation thermique de $g_3 - g_1$ du monocristal de graphite (courbe *a*) calculée

théoriquement par Mc Clure et Yafet ([11]) et les valeurs expérimentales de $(g_3 - g_1)$ d'un monocristal de graphite obtenues par Wagoner ([9]).

Si l'on compare les résultats précédents relatifs au tenseur g à ceux obtenus avec le tenseur χ des susceptibilités diamagnétiques ([15]), on constate un étroit parallélisme.

— De même que g_1 du pyrocarbone (2,0038) est supérieur à celui du monocristal de graphite (2,0026), de même la susceptibilité diamagnétique χ_1 du pyrocarbone $(-0{,}5.10^{-6})$ est supérieure en valeur absolue à celle du graphite $(-0{,}3.10^{-6})$ ([12]).



— L'anisotropie $(g_3 - g_1)$ du pyrocarbone est supérieure à celle du monocristal de graphite.

— Deux équations empiriques de même forme

$$g_3 - g_1 = -0{,}014 + 0{,}174\left(1 - e^{-\frac{155}{T}}\right)$$

et

$$10^6(\chi_3 - \chi_1) = 6{,}5 + 47{,}0\left(1 - e^{-\frac{165}{T}}\right) \text{ C. G. S.}$$

permettent de traduire convenablement les variations thermiques de $(g_3 - g_1)$ et de $(\chi_3 - \chi_1)$. [C'est d'ailleurs de parallélisme qui nous a incités à représenter $(g_3 - g_1)$ par une équation de ce type.] Les valeurs des températures caractéristiques 165 et 155°K sont du même ordre de grandeur, qu'il s'agisse de g ou de χ ([16]).

— On peut enfin relier quantitativement l'anisotropie du diamagnétisme et celle du facteur de décomposition spectrale par une expression linéaire. On obtient expérimentalement une droite en traçant la fonction $\chi_3 - \chi_1 = f(g_3 - g_1)$ ce qui est en accord avec l'identité de forme des équations

$$\chi_3 - \chi_1 = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{et} \quad g_3 - g_1 = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

On trouve approximativement :

$$10^6 \frac{\chi_3 - \chi_1}{47} = \frac{g_3 - g_1}{0,174} + 0,22 \text{ C. G. S.}$$

Entre l'anisotropie du diamagnétisme et celle du facteur de décomposition spectrale, il existe plus qu'un parallélisme, autrefois pressenti par d'autres ([13]), mais une véritable relation quantitative. Découverte expérimentalement, elle semble trouver une justification théorique à la suite des derniers travaux de Mc Clure ([14]).

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) Pyrocarbone déposé à 2100°C sélectionné par le Groupe Français d'Études des Carbones et préparé par la Société « Le Carbone Lorraine ».

([2]) J. G. Théobald et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3030.

([3]) G. Feher et A. F. Kip, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 337.

([4]) F. J. Dyson, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 349.

([5]) M. Cerutti, J. G. Théobald et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3029.

([6]) M. Cerutti, M. Fourier, J. G. Théobald et J. Uebersfeld, *Conférence sur le carbone*, Tokyo, 1964.

([7]) H. Gasparoux, A. Pacault et E. Poquet, *Carbon* 3, 1965, p. 65.

([8]) A. Pacault et E. Poquet, *Les carbones*, I, Masson Paris, 1965, p. 485, réf. ([9]) et ([20]).

([9]) G. Wagoner, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 647.

([10]) E. Poquet et A. Pacault, *Les carbones*, I, Masson, Paris, 1965, p. 487, réf. ([9]) et ([34]).

([11]) J. W. Mc Clure et Y. Yafet, *Proc. 5e Conf. Carbone*, 22, 1961.

([12]) E. Poquet et coll., *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 866.

([13]) J. G. Castle et D. C. Wobschall, *Proceeding of the 3rd conference on carbon*, Buffalo, 1957.

([14]) J. W. Mc Clure, communication privée, Bordeaux, mai 1965.

([15]) E. Poquet, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 566.

([16]) On pourrait en effet choisir une même valeur de ce paramètre pour les deux propriétés mais la correspondance rigoureuse ainsi obtenue serait illusoire, compte tenu, d'une part de l'incertitude liée au paramétrage et, d'autre part, de la non-identité des échantillons étudiés, bien qu'extraits de zones voisines de la même plaque de pyrocarbone.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, cours de la Libération, 33-Talence,
École de Physique et Chimie, rue Vauquelin, Paris, 5e
et Faculté des Sciences de Besançon.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations du coefficient de viscosité de divers liquides en couches de faible épaisseur.* Note (*) de M. **André Marcelin**, présentée par M. Francis Perrin.

Application du microviscosimètre (1) à l'étude des variations des coefficients de viscosité des huiles minérales, de l'acide oléique et de la glycérine en couches d'épaisseurs comprises entre 150 et 2 μ. Interprétation des résultats.

Les résultats obtenus avec divers liquides à la température de 24° sont réunis dans un tableau (tableau I) où sont mentionnées les valeurs maximales et minimales des coefficients de viscosité η, en fonction des épaisseurs e des couches liquides intercalaires entre les pièces mâle et femelle du calibre conique du microviscosimètre, e restant compris entre 2 et 150 μ; il a été reconnu que ces résultats sont indépendants de la vitesse de rotation de la bague tournant à raison de 36-49 ou 80 t/mn.

Tableau I.

	η normal à 24° (cp).	η maximal		η minimal	
		e (μ).	η (cp).	e (μ).	η (cp).
Minérale SAE 10.......	60	125	135	2	15
» SAE 20.......	120	130	310	2	25
» SAE 30.......	244	150	360	2	45
» SAE 40.......	350	150	570	2	95
Acide oléique..........	–	130	370	2	45
Glycérine..............	–	140	410	2	50

On sait que les coefficients de viscosité sont habituellement mesurés au moyen de viscosimètres comportant des tubes capillaires dont les diamètres sont de l'ordre de 0,5 à 1 mm, ou au moyen du viscosimètre de Couette à cylindres concentriques dans lequel les différences de longueur des rayons des cylindres intérieur et extérieur sont de l'ordre du millimètre. Nous avons tracé la courbe de variation de η en fonction de e pour l'huile minérale SAE 10 : elle débute par la cote 60 cp en correspondance avec l'épaisseur 0,5 mm, soit 500 μ. La courbe obtenue avec le microviscosimètre débute par la cote 120 correspondant à une épaisseur intercalaire de 150 μ. La partie de la courbe correspondant à la diminution de l'épaisseur de 500 à 150 μ est une extrapolation représentée par une ligne en traits interrompus. Partant de sa valeur initiale 60 cp le coefficient de viscosité s'élève progressivement et atteint sa valeur la plus élevée, 135 cp pour $e = 125$ μ, puis elle décroît progressivement et tombe à 15 cp pour $e = 2$ μ.

Cette courbe, dont l'aspect au premier abord surprend, peut s'interpréter en se référant, d'une part aux expériences de J. Perrin (2) sur la stratification des lames d'eau de savon et le glissement relatif des strates, comme des cartes à jouer, et d'autre part, aux spectres X de J. J. Trillat (3)

qui, dans le cas particulier de couches minces d'acide palmitique fondues sur des lames de verre puis refroidies avec ménagement, présentent des spectres à raies fines d'une netteté parfaite pour des épaisseurs de l'ordre de 5 μ, ces raies devenant de plus en plus floues, au fur et à mesure que l'épaisseur augmente et disparaissant complètement lorsque l'épaisseur atteint le millimètre.

Considérons en effet, pour faciliter la comparaison, une couche d'acide oléique de 0,5 mm d'épaisseur (*fig.* 2 *a*) intercalaire entre deux surfaces parallèles; en pénétrant dans la couche liquide à partir de chacune des surfaces, quatre structures physiques nettement différenciées vont être successivement rencontrées.

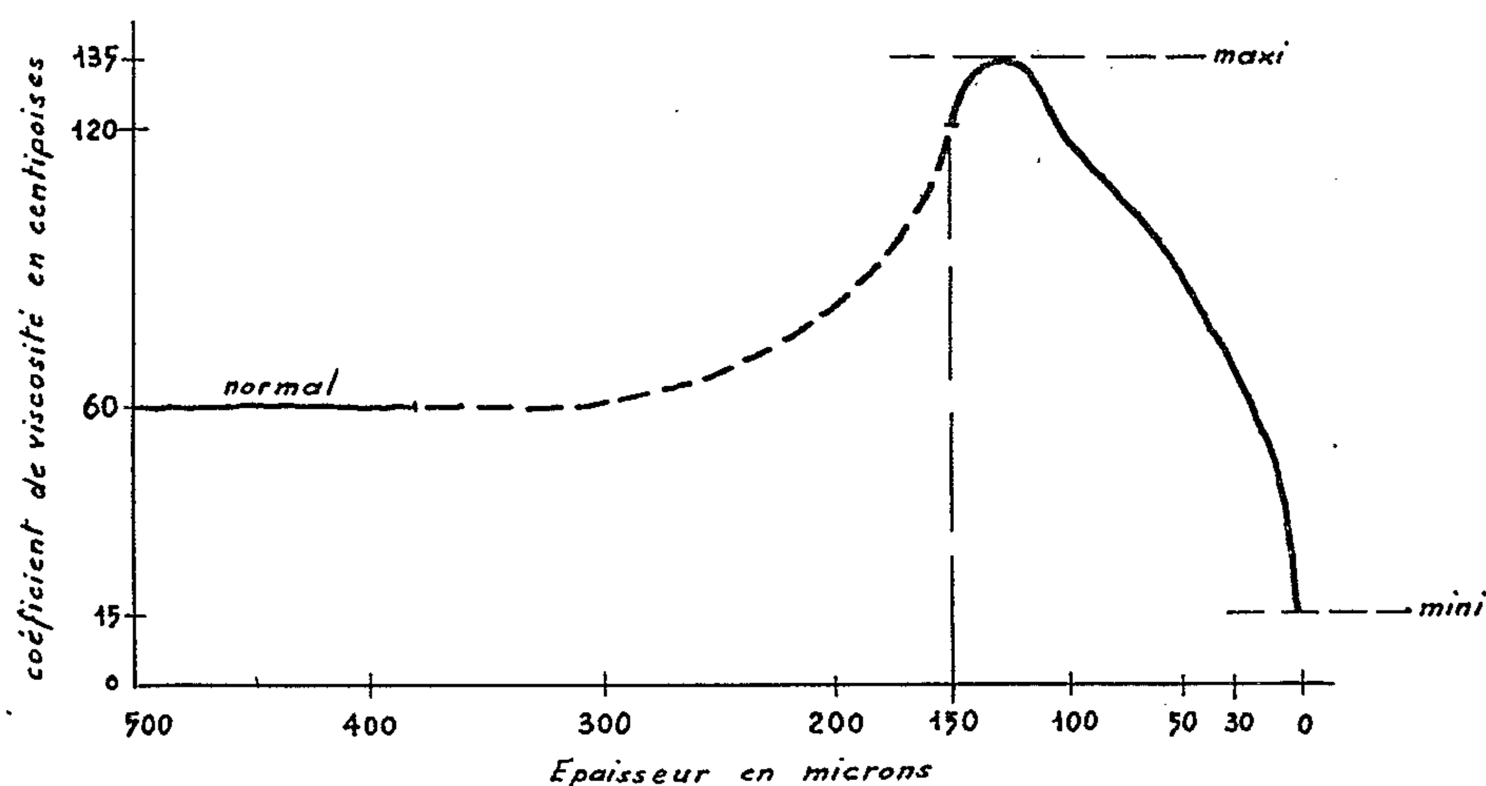


Fig. 1.

La première est une couche d'adsorption ou d'accrochage. Elle a un caractère exceptionnel; par définition, elle est monomoléculaire et fait corps à la fois avec la phase solide et avec la phase liquide.

La seconde est une couche stratifiée dont l'épaisseur doit être de l'ordre de 5 μ. Les strates, sous l'action d'une force tangentielle suffisante, sont susceptibles de glisser les uns sur les autres.

La stratification devient de plus en plus diffuse au fur et à mesure qu'on s'éloigne des surfaces; on peut se la représenter comme formée de paillettes en suspension tendant à s'orienter parallèlement aux surfaces; cette « auto-suspension » est la troisième structure intermédiaire entre la stratification et le liquide proprement dit qui est la quatrième.

La courbe (*fig.* 1) se rapporte à une huile minérale, mais en fait il est constaté que les huiles minérales, l'acide oléique et la glycérine se comportent de la même manière dans le microviscosimètre; elle met en évidence les effets des trois dernières des quatre structures physiques ainsi que les transitions :

Pour $e = 500$ μ, le caractère liquide prédomine (*fig.* 2 *a*) le coefficient de viscosité η est alors considéré comme normal.

De $e = 500\ \mu$ à $e = 130\ \mu$, et cela progressivement, le caractère « autosuspension » tend à prédominer (*fig.* 2 *b*), d'où il résulte, conformément à la théorie d'Einstein sur les suspensions ([4]) vérifiée par Bancelin avec des suspensions de grains de gommegutte ([5]) que le coefficient de viscosité augmente.

Il arrive que ce coefficient atteigne une valeur maximale critique (pour $e = 125\ \mu$) suffisamment élevée pour que s'amorce le glissement relatif des strates. Le coefficient η commence alors à diminuer.

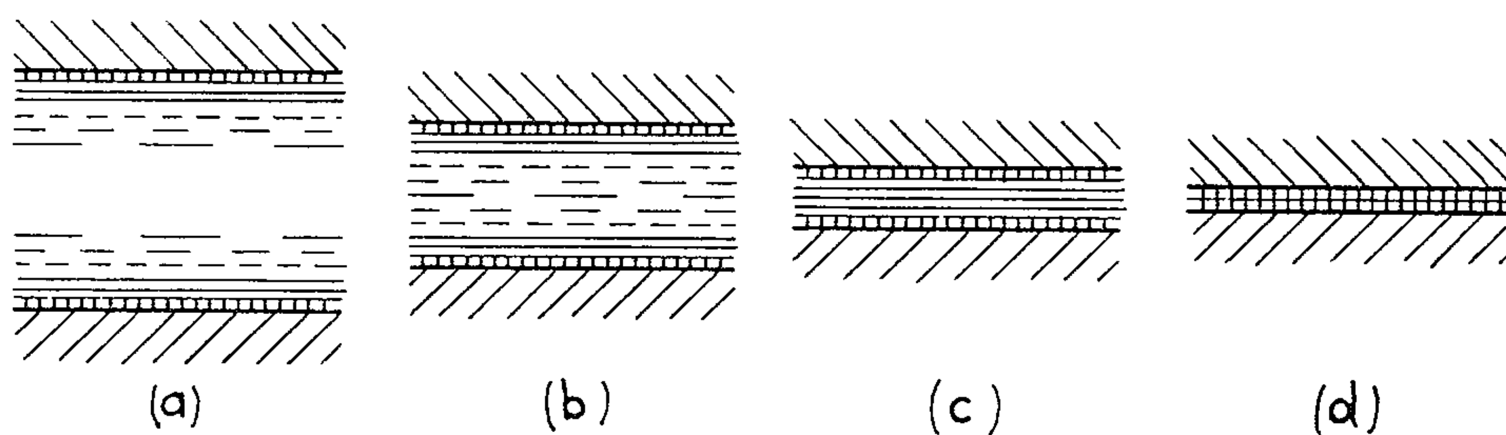


Fig. 2.

En dessous de $e = 15\ \mu$ (*fig.* 2 *c*), c'est le caractère stratifié qui domine; ce stade correspond à ce que j'avais appelé le « film liquide minimal »; η est alors très inférieur à sa valeur normale.

Il est évident que la stratification et l'autosuspension ne s'organisent pas instantanément; il en résulte que la valeur maximale de η peut différer d'une expérience à l'autre dans une proportion qui peut atteindre 15 %

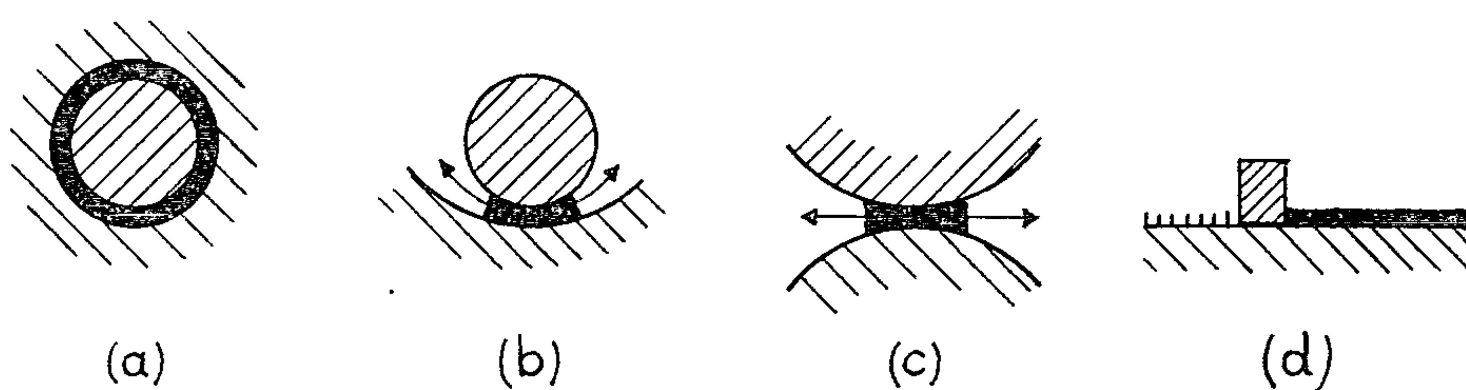


Fig. 3.

tant en abscisse qu'en ordonnée; par contre, les parties terminales des courbes en dessous de $15\ \mu$, soit $7,5\ \mu$ à compter de chacune des surfaces, coïncident parfaitement, d'une expérience à l'autre, ce qui semble prouver que l'organisation stratifiée est immédiate jusqu'à cette profondeur.

En dessous de $e = 2\ \mu$, l'expérience montre que lorsqu'on libère la suspension du cône en desserrant la vis de rappel, le cône mâle, au lieu de s'enfoncer davantage, flotte dans le calibre; si dans ces conditions on surcharge le cône, celui-ci s'enfonce légèrement, mais en même temps, ainsi que l'avait déjà constaté Le Goffe ([6]), le coefficient η augmente très

rapidement; en insistant, on provoquerait le coincement du calibre : les strates, comme des cartes à jouer sous une presse, cesseraient de glisser les uns sur les autres.

Le coincement de la stratification s'oppose à l'expulsion du liquide hors du calibre (*fig.* 3 *a*). Par contre, cette expulsion serait possible si le film était intercalé entre deux surfaces excentrées, comme cela se produit dans un palier lorsque l'arbre très chargé tourne lentement (*fig.* 3 *b*), ou entre deux surfaces de courbures inverses comme cela se produit entre les dents des engrenages (*fig.* 3 *c*), ou encore si un segment racleur balayait les surfaces, comme cela se produit dans les cylindres des moteurs thermiques (*fig.* 3 *d*). Dans ces trois cas, la couche monomoléculaire d'accrochage est mise à nu, et c'est à elle seule qu'il incombe finalement d'assurer

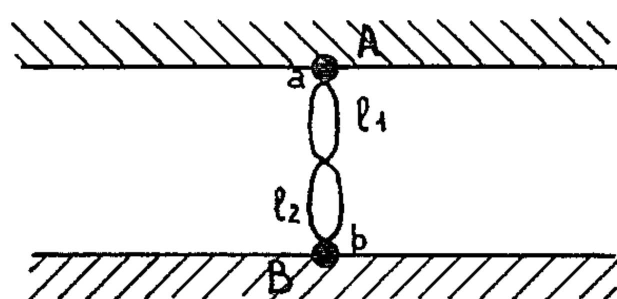


Fig. 4.

la lubrification et d'éviter le grippage; il ne s'agit plus alors, ni de la viscosité d'un liquide, ni de la portance d'une couche stratifiée, mais d'un frottement direct au travers d'une couche double de molécules fixées sur les surfaces, dont un bain d'huile assure le renouvellement. On peut alors admettre qu'entre ces surfaces se forment des chaînes de cohésion du type Aal_1l_2bB (*fig.* 4) dont le glissement relatif des surfaces provoque la rupture. Si cette rupture se produit entre le corps A et une molécule superficielle *a* du corps A, ou entre B et *b*, le frottement a pour conséquence l'usure superficielle du corps A ou du corps B; si, par contre, la rupture se produit entre les molécules de lubrifiant l_1 et l_2, dont les extrémités inactives se font vis-à-vis, le glissement se poursuit sans usure; un choix judicieux des métaux et des lubrifiants permet, dans les moteurs à explosion, de satisfaire à cette condition.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) A. MARCELIN *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3037.
(2) J. PERRIN, *Ann. Phys.*, 9e série, 10, 1918, p. 160.
(3) J. J. TRILLAT, *Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences de Paris, 1926.
(4) EINSTEIN, *Ann. der Physik*, 19, 1906, p. 289.
(5) BANCELIN, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 1382.
(6) LE GOFFE, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences de Paris, 1950, non publié.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation d'une méthode d'évaporation sous pression réduite pour la détermination de l'activité thermodynamique du cuivre en solution diluée dans le fer liquide.* Note (*) de MM. **Michel Olette** et **Marc Onillon**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode originale de détermination du coefficient d'activité en solution diluée γ^0 basée sur la connaissance de l'évolution, au cours de l'évaporation sous pression réduite, de la composition de la phase liquide et de la phase vapeur a été mise au point. Appliquée au système Fe-Cu, elle a permis d'étudier notamment l'influence de la température sur γ^0_{Cu} entre 1820 et 1920°K.

Dans un travail sur la distillation des oligoéléments contenus dans les alliages ferreux, Olette ([1]) a montré que, dans le cas d'un alliage binaire liquide, les pourcentages x et y des constituants X et Y évaporés du bain étaient liés par la relation

$$y = 100 - 100\left(1 - \frac{x}{100}\right)^{\alpha},$$

α étant un coefficient d'évaporation de la forme

$$\alpha = \frac{\gamma_Y}{\gamma_X}\frac{p^0_Y}{p^0_X}\sqrt{\frac{M_X}{M_Y}},$$

γ_i et p^0_i représentent, à la température considérée, respectivement le coefficient d'activité de l'élément i dans la solution et sa pression de vapeur à l'état pur. M_i est sa masse moléculaire.

Considérons une solution liquide contenant A grammes de X et B grammes de Y au temps t. Au temps $t + dt$, dx grammes de X et dy grammes de Y ont distillé. Ces quantités, calculées à partir de la formule de Langmuir, sont respectivement

$$dx = L\gamma_X N_X p^0_X\sqrt{\frac{M_X}{T}}\,S\,dt, \qquad dy = L\gamma_Y N_Y p^0_Y\sqrt{\frac{M_Y}{T}}\,S\,dt;$$

N_X et N_Y sont les fractions molaires respectivement de X et de Y dans la solution, S est la surface d'évaporation, et L un coefficient numérique qui dépend des unités choisies :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\gamma_Y}{\gamma_X}\frac{N_Y}{N_X}\frac{p^0_Y}{p^0_X}\sqrt{\frac{M_Y}{M_X}} = \alpha\frac{N_Y}{N_X}\frac{M_Y}{M_X}, \qquad \alpha = \frac{dy}{dx}\frac{A}{B}.$$

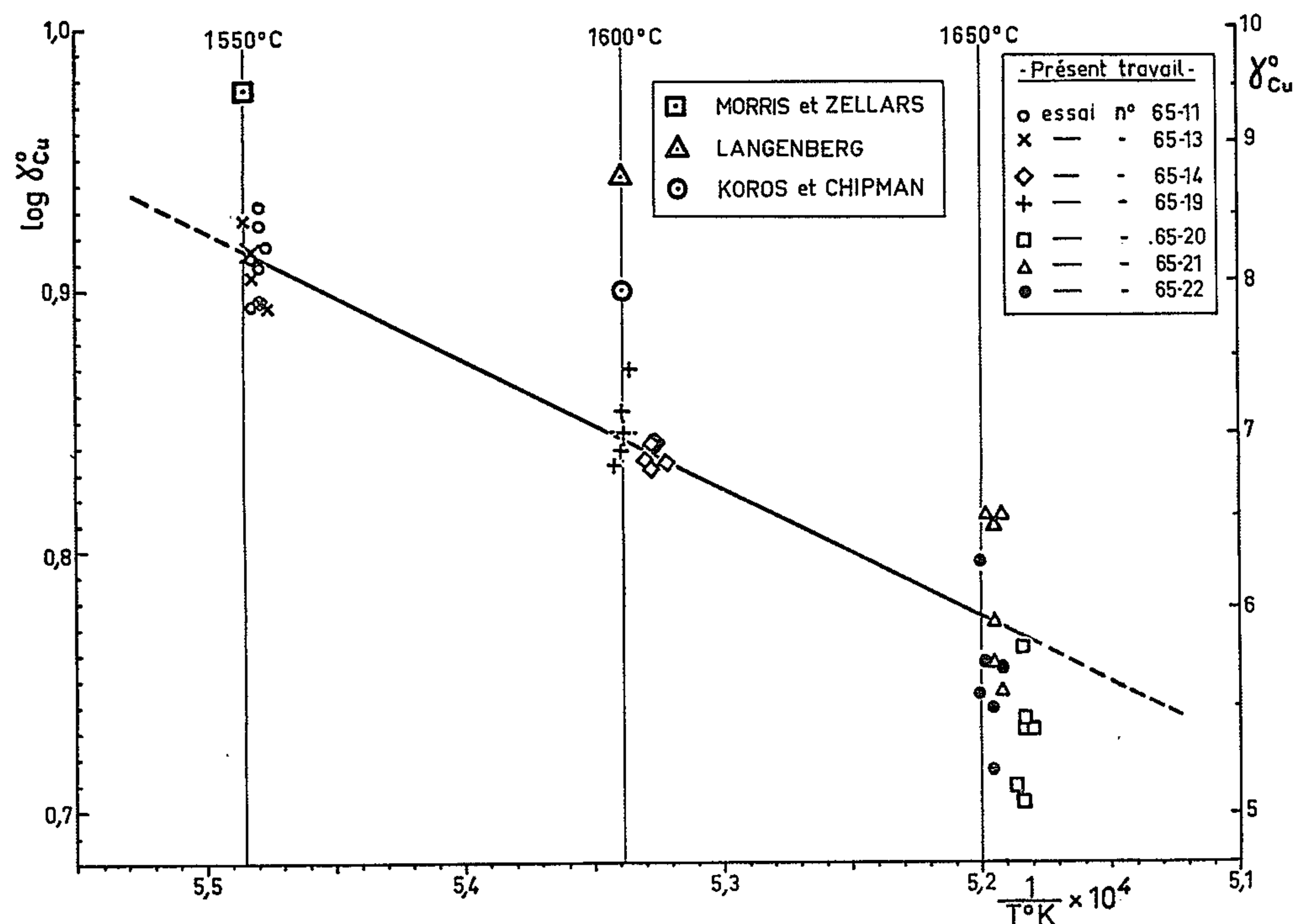
Il suffit donc de connaître la composition des phases en présence à un moment quelconque de la distillation pour calculer α.

Dans le cas d'une solution diluée en Y, le soluté Y suit la loi de Henry, le solvant X suit la loi de Raoult :

$$\gamma_Y \simeq \gamma^0_Y, \qquad \gamma_X \simeq 1, \qquad \alpha \simeq \gamma^0_Y\frac{p^0_Y}{p^0_X}\sqrt{\frac{M_X}{M_Y}}.$$

Si les pressions de vapeur p_Y^0 et p_X^0 sont connues (2), la mesure de α permet d'accéder au coefficient d'activité γ_Y^0 de l'élément Y dissous dans X.

Il nous a semblé intéressant d'appliquer cette méthode au cas du cuivre dissous dans le fer. L'activité du cuivre dans ce système a, en effet, été mesurée à 1823°K par Morris et Zellars (3) qui utilisèrent une méthode d'entraînement, à 1873°K par Koros et Chipman (4) qui étudièrent le coefficient de partage du cuivre entre le fer et l'argent liquides, tandis que Langenberg (5) utilisait, à la même température, le coefficient de partage du cuivre entre le fer et le plomb liquides. Le système Fe-Cu peut donc servir de référence pour vérifier la méthode que nous avons décrite.



L'alliage (1 kg environ) est contenu dans un creuset d'alumine pure poreuse, et chauffé par induction, sous vide (10^{-2} Pascal). La fréquence (10 kHz) du courant d'induction assure un brassage vigoureux du bain. La température est repérée en continu par un thermocouple Pt 10 % Rh-Pt 40 % Rh placé dans une gaine d'alumine au fond du creuset. Le thermocouple est étalonné, d'une part, aux points de fusion de l'or, du palladium et du platine, d'autre part, *in situ*, au palier de solidification du fer pur. Des prélèvements réalisés par solidification d'une petite quantité de métal sur l'extrémité d'une tige métallique froide, plongée un très court instant dans le bain, permettent de suivre, en fonction du temps, la composition de la phase liquide. Entre deux prélèvements, une lance refroidie à l'eau est introduite au voisinage de la surface du bain. La distance entre

la surface de dépôt et celle du bain est inférieure au libre parcours moyen des molécules quittant cette surface. On admet, dans ces conditions, que la composition du condensat recueilli est celle de la vapeur s'échappant du bain. Le temps de dépôt varie entre 1 et 2 mn, pendant lesquelles la variation de la composition de la vapeur avec le temps est pratiquement linéaire.

Trois groupes d'expériences ont été effectués, au voisinage respectivement de 1830, 1875 et 1930°K.

La figure représente les valeurs de γ^0_{Cu} et de $\log\gamma^0_{Cu}$ en fonction de $1/T$, $\log\gamma^0_{Cu}$ étant théoriquement une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue ([6]). L'équation de la droite représentée est la suivante :

$$\log\gamma^0_{Cu} = \frac{4\,873}{T} - 1{,}758.$$

Elle correspond aux valeurs suivantes de γ^0_{Cu} : 8,2 à 1823°K ; 7,0 à 1873°K ; 6,0 à 1923°K.

Les résultats obtenus ne varient pas de façon systématique avec la concentration en cuivre de la phase liquide dans le domaine de composition étudié ($0{,}0005 < N_{Cu} < 0{,}006$), l'écart aux lois de Raoult et de Henry étant trop faible et inférieur aux écarts expérimentaux. Nos valeurs se situent légèrement au-dessous de celles de la littérature. Il faut remarquer que les résultats de Morris et Zellars ([3]), comme ceux de Koros et Chipman ([4]), sont tributaires de l'extrapolation à $N_{Cu} = 0$ de la courbe représentant γ^0_{Cu} en fonction de la fraction molaire N_{Cu} du cuivre dans la solution. La valeur de γ^0_{Cu} ($\gamma^0_{Cu} = 9{,}5$ à 1823°K) que nous présentons ici d'après les travaux de Morris et Zellars a été obtenue par une extrapolation graphique à partir des points expérimentaux, et non par l'utilisation de l'expression analytique proposée par les auteurs. Cette expression analytique, qui traduit d'une façon satisfaisante les résultats dans le domaine des solutions à forte et moyenne teneur en cuivre, se trouve en moins bon accord avec ceux correspondant aux solutions diluées en cuivre. D'autre part, Koros et Chipman ([4]), qui ont calculé l'activité du cuivre dans l'argent à la température du liquidus, ont dû utiliser les données de Kawakami ([7]) pour extrapoler la valeur obtenue jusqu'à 1873°K. Langenberg ([5]) a procédé de la même manière, dans le cas du système Cu-Pb, en utilisant lui aussi les données de Kawakami ([7]).

Le tableau I permet de comparer les valeurs de l'enthalpie libre molaire partielle relative $\overline{\Delta G}^{xs}_{Cu}$ pour $N_{Fe} = 1$, calculée à partir de nos résultats, aux trois températures envisagées, à celles déduites des travaux antérieurs.

L'entropie de dissolution du cuivre dans le fer, d'après nos expériences, est égale à 8 unités d'entropie. Cette valeur apparaît élevée si on la compare à celles qui caractérisent les autres systèmes binaires des métaux de transition. Cela indique que la variation de $\overline{\Delta G}^{xs}_{Cu}$ (à $N_{Fe} = 1$), et par consé-

TABLEAU I.

Valeurs de $\overline{\Delta G}_{Cu}^{exs}$ (à $N_{Fe}=1$) *en calories par atome-gramme.*

	Température (°K).		
	1823.	1873.	1923.
Morris et Zellars...........	8 150	–	–
Koros et Chipman.........	–	7 740	–
Langenberg...............	–	8 090	–
Présente étude............	7 630 (± 250)	7 230 (± 300)	6 830 (± 500)

quent celle de γ_{Cu}^{0}, avec la température doit être considérée comme particulièrement importante. Ce résultat rend peu vraisemblable l'hypothèse suivant laquelle, dans nos expériences, l'évaporation du cuivre serait freinée par des phénomènes de diffusion : ceux-ci augmentant quand la température décroît auraient, en effet, tendance à compenser les effets dus à la variation de α avec la température.

D'autre part, il faut remarquer qu'une différence entre la température que nous avons mesurée et celle de la surface du bain ne pourrait être que positive et conduirait à des valeurs de γ_{Cu}^{0} calculées par excès.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) M. OLETTE, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 57, n° 6, juin 1960, p. 467-480.
(2) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Wiley, 1963.
(3) J. P. MORRIS et G. R. ZELLARS, *J. Metals*, 8, 1956, p. 1086-1090.
(4) P. J. KOROS et J. CHIPMAN, *J. Metals*, 8, 1956, p. 1102-1104.
(5) F. C. LANGENBERG, *J. Metals*, 8, 1956, p. 1024-1025.
(6) L. S. DARKEN et R. W. GURRY, *Physical Chemistry of Metals*, chap. 10, Mc Graw Hill, 1953.
(7) V. KAWAKAMI, *Sc. Rep. Univ. Imp. Tohoku*, Japon, 19, 1930, p. 521-549.

(Service « Fusion », Institut de Recherches de la Sidérurgie, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la teneur en carbone sur la morphologie des alliages uranium-molybdène.* Note (*) de MM. **Jacques Decours, Pierre Rouanet** et **Michel Colombie**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les alliages uranium-molybdène, de faibles teneurs en molybdène, la teneur en carbone a une influence importante sur la microstructure. Cette influence se traduit par un affinage du grain γ à la solidification, par la diminution de l'importance de la germination sympathique et par un affinage du pseudo-grain α, lorsque la teneur en carbone augmente.

Nous avons montré l'influence de la teneur en carbone sur la microstructure des alliages uranium-molybdène dont la teneur est voisine de 1 % en poids de molybdène. Cette influence se traduit par des différences importantes dans la taille du grain γ obtenu après solidification et sur la microstructure après les transformations $\gamma \rightarrow \beta + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$.

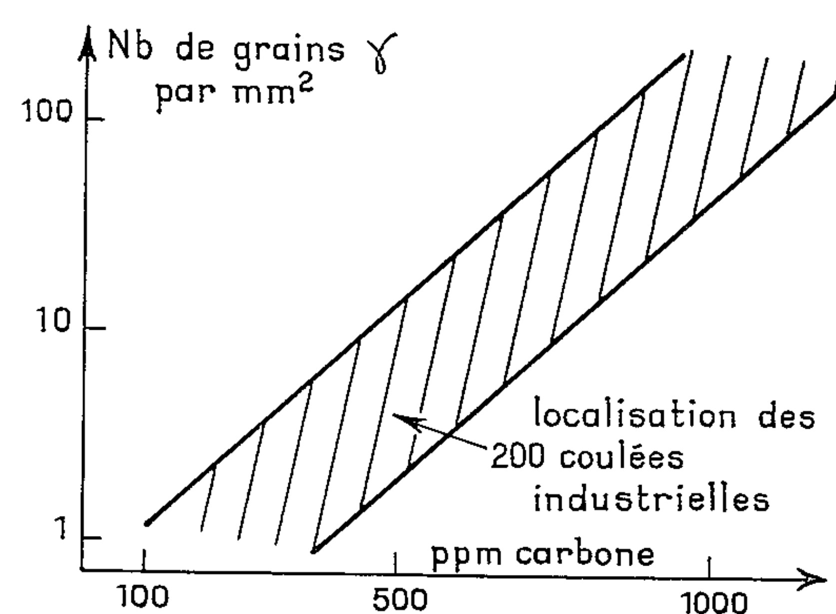


Fig. 1. — Influence de la teneur en carbone sur la taille du grain γ (U-Mo 1,1 %).

1. *Influence de la teneur en carbone sur la taille du grain* γ. — La teneur en carbone a un effet important sur la taille du grain γ obtenue au cours de la solidification de ces alliages. Nous avons montré par des essais de laboratoire que la taille du grain γ diminue lorsque la teneur en carbone augmente, toutes choses étant égales par ailleurs : en particulier, la vitesse de solidification et la température du bain liquide (tableau I).

Tableau I.

Température de coulée : 1450 °C; Vitesse de solidification : 50 à 100 °C/s.

Teneur nominale des alliages.	Taille du grain γ (nombre par mm²).	Nombre d'inclusions par mm².
U-Mo 1,1 %	6	700
U-Mo 1,1 %-C 0,02 %	10	782
» 0,075 »	154	1 915
» 0,15 »	375	3 400
» 0,2 »	700	4 000
» 0,3 »	910	4 200

La dimension des inclusions de carbure observées après solidification est en relation étroite avec la taille du grain γ : les carbures sont petits et nombreux lorsque le grain γ est fin; ils sont gros et peu nombreux lorsque le grain γ est grossier (tableau I).

Ces résultats de laboratoire ont été confirmés sur plus de 200 coulées industrielles [dans des conditions industrielles données ([1])] dont la teneur en carbone varie de 100 à 1000.10^{-6} (*fig.* 1).

Il semble que les inclusions de carbures rejetées au cours du refroidissement du bain liquide ou formées pendant la solidification jouent le



Fig. 2 (G × 150). — Alliage U-Mo 1,1 %; 800°C; 5 mn. Réf. à 20°C/mn.

rôle de germes de solidification, expliquant ainsi le rôle affinant du carbone, de façon analogue à ce qui a été observé dans les alliages d'aluminium au moyen de composés intermétalliques ou de carbures d'un métal de transition ([2]).

2. *Influence de la teneur en carbone sur la microstructure obtenue après transformation* $\gamma \rightarrow \beta + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$. — La teneur en carbone a également une influence sur la microstructure obtenue après transformation $\gamma \rightarrow \beta + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$.

Elle agit principalement sur :

— la germination sympathique; — la taille du pseudo-grain α.

La germination sympathique, favorisée à la fois par une taille de grain γ élevée et par une forte vitesse de refroidissement ([3]) est moins fréquente lorsque la teneur en carbone est élevée. Même pour des tailles de grain γ

de l'ordre de 1 à 2 mm de diamètre, ou pour des vitesses de l'ordre de 40 à 50°C/mn, le nombre de gros grains dus à la germination sympathique est diminué (tableau II). Le carbone déplace sensiblement la courbe de

TABLEAU II.

Influence de la teneur en carbone sur la germination sympathique pour l'alliage à 1,1 % (grain $\gamma = 1$ mm).

Vitesse de refroidissement au passage des points de transformation (°C/mn).	Nombre d'hétérogénéités par centimètre carré.	
	Alliage à bas carbone ($0 < C < 150.10^{-6}$).	Alliage à haut carbone ($100 < C < 1000.10^{-6}$).
15	4 (dont 1 > 600 μ)	0 (≦ 200 μ)
20	6 (» 3 > 600)	2 (≦ 200)
30	9 (» 5 > 600)	2 (≦ 200)
50	15 (» 10 > 600)	3 (≦ 200)

la vitesse critique à laquelle apparaissent les gros grains dus à la germination sympathique en fonction de la taille du grain γ, vers les vitesses de refroidissement élevées.

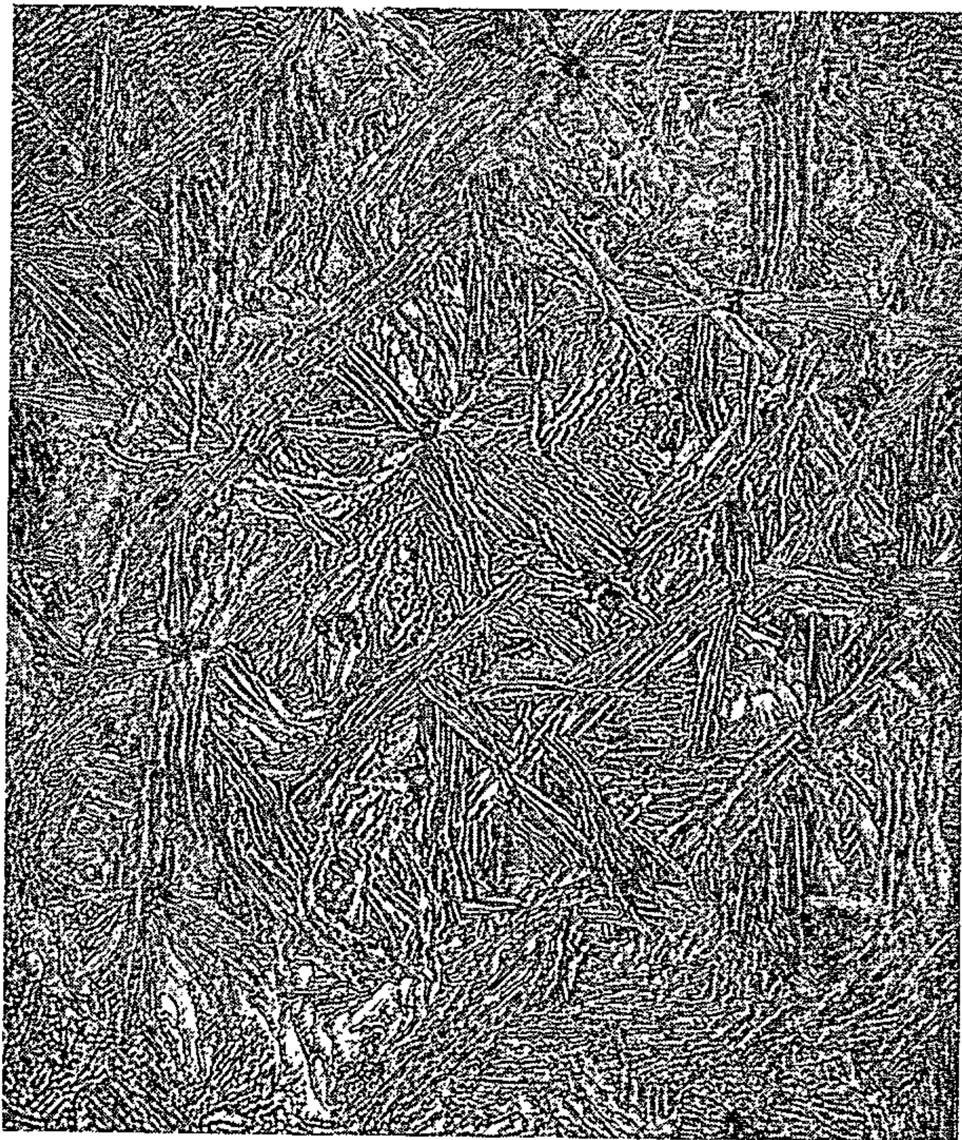


Fig. 3 (G × 450). — Alliage U-Mo 1,1 %; 800°C; 10 mn. Réf. à 40°C/mn.

La teneur en carbone a également une influence prépondérante sur la taille du pseudo-grain α : une teneur élevée en carbone affine le pseudo-grain α. De même, la répartition des inclusions de carbure influence la

taille du grain α. Ainsi sur la figure 2, le pseudo-grain α est fin là où les inclusions sont fines et nombreuses; il est plus grossier là où les inclusions sont moins denses. L'affinage du grain α au moyen du carbone avait été également remarqué par Craik sur des alliages uranium-molybdène à plus forte teneur en carbone (4).

Il semble que les inclusions de carbures servent de site de germination pour la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ ou $\gamma \rightarrow \alpha$; la figure 3 montre les carbures au centre des étoiles de Widmanstatten (5). De plus, l'examen des zones où la germination sympathique est intense montre une très faible quantité d'inclusions par rapport aux zones homogènes.

Pour obtenir une microstructure α homogène et très fine (entre 50 et 100 μ) dans ce cas de l'alliage à 1,1 % de molybdène, après passage des points de transformation à une vitesse comprise entre 15 et 50°C/mn, une teneur en carbone comprise entre 500 et 1000.10^{-6} semble nécessaire. Industriellement, l'élaboration d'un tel alliage par fusion et coulée sous vide ne produit pas de rebut pour microstructure à germination sympathique intense.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) G. Lerouge et J. Decours, Rapport C. E. A. n° 2579.
(2) A. Cibula, *J. Inst. Metals*, 1949, 76-4-321.
(3) J. Lehmann et J. Decours, Rapport C. E. A. n° R 2568.
(4) R. L. Craik, D. Birch, Fisotti et F. Saraceno, *J. Mat. Nucl.*, 6, n° 1, 1962, p. 13.
(5) J. Lehmann et N. Azam, *J. Mat. Nucl.*, 10, n° 2, 1963, p. 73.

(*Département de Métallurgie, C. E. N. de Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLURGIE. — *Traitement de purification du magnésium par fusion de zone et influence de la pureté du métal sur sa recristallisation.* Note (*) de MM. **Frédéric Montariol, Jean-Pierre Catteau, Claude Boucheron** et **Alain Vanderschaeghe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La purification obtenue par un traitement de 10 passages de zone fondue provoque un abaissement de 220° de la température de recristallisation du Magnésium écroui fortement par laminage.

Nous avons comparé l'aptitude à la recristallisation de magnésium bisublimé industriel refondu dans des creusets de fer et celle du métal obtenu à partir de celui-ci par purification par fusion de zone. La purification très poussée du magnésium par zone fondue a également été envisagée par d'autres auteurs ([1]).

Pour le traitement de zone fondue, une nacelle d'alumine frittée contenant le magnésium, est placée dans un tube de silice sous une atmosphère d'anhydride sulfureux; une couche de fluorure, formée électrolytiquement sur le métal, évite la contamination par le soufre. La zone fondue est déplacée 10 fois à la vitesse de 5 mm/h le long d'un lingot de 225 mm de long et 400 mm^2 de section.

Les valeurs du rapport de la teneur après traitement sur la teneur initiale en soufre, manganèse et cuivre, en fonction de la distance des prélèvements le long du barreau sont reportées sur la figure 1 où les ordonnées sont en échelle logarithmique.

L'analyse par activation à la pile et aux photons γ de haute énergie et séparations chimiques d'un échantillon prélevé à 45 mm de la tête du barreau a donné les résultats suivants; les teneurs sont exprimées en 10^{-6}.

	Cu.	As.	Sb.	Fe.	Mn.	Co.	Zn.	Ba.	Ca.	S.	C.	N.
Magnésium bisublimé	1,25	4,4	0,9	780	0,25	0,3	120	2,6	360	10,6	130	70
Magnésium de zone fondue	0,08	0,26	0,3	280	0,31	0,1	60	0,9	30	6	< 20	20

Le cuivre, l'arsenic et le calcium sont donc très bien éliminés d'un facteur 14, ensuite l'antimoine, le baryum, le cobalt et le fer d'un facteur 3, le soufre et le zinc d'un facteur 2 seulement; par contre, le métal ne peut être purifié en manganèse, impureté qui migre vers la tête du barreau; Par suite d'une contamination accidentelle, lors de la fusion préliminaire, la teneur initiale en fer dans ce barreau a dépassé la teneur de l'eutectique Mg-Fe, c'est pourquoi le facteur de purification trouvé n'est pas celui qui était escompté ([2]).

Le rapport de la mesure de la résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide à celle effectuée à la température ambiante, qui

était $R_{20,4^\circ K}/R_{293^\circ K} = 3{,}25 \cdot 10^{-3}$ pour le métal de départ est abaissé à $2{,}35 \cdot 10^{-3}$ dans les 15 premiers centimètres du lingot traité par zone fondue.

Les échantillons destinés aux études de recristallisation subissent un laminage préliminaire à 450°C jusqu'à une épaisseur de 5 mm environ, suivi d'un recuit de 30 mn à 450°C et d'un décapage. Le magnésium bisublimé est ensuite amené à 0,2 mm d'épaisseur par passes unidirectionnelles assez faibles à la température de 300°C, ce qui fait un taux de réduction total (E initiale — E finale)/E initiale = 96 %. Cette seconde partie du laminage est faite à 250°C dans le cas du magnésium de zone fondue.

Certains échantillons ont été plongés dans l'azote liquide immédiatement après le laminage et conservés à cette température afin d'éviter

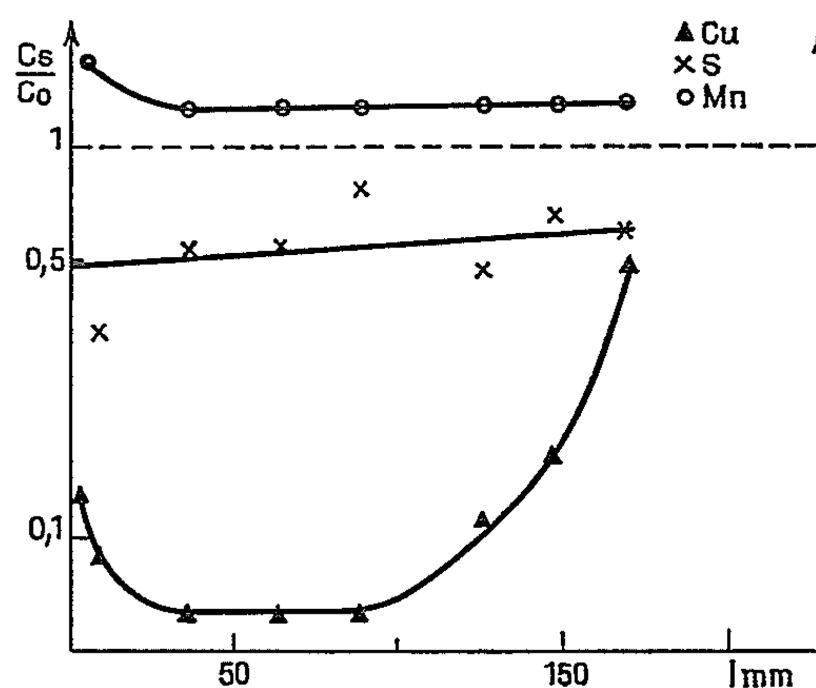


Fig. 1. — Teneurs relatives en cuivre, manganèse et soufre le long d'un barreau de magnésium après 10 passages de zone fondue

toute évolution de structure par séjour à la température ambiante, d'autres ont été conservés six mois à la température ambiante.

Pour suivre la recristallisation, nous utilisons la résistance électrique, à la température de l'azote liquide, représentée par le rapport $\rho = R_{77^\circ K}/R_{273^\circ K}$ les mesures étant faites au pont de Kelvin. La micrographie et la diffraction des rayons X permettent de contrôler l'évolution de la structure du métal. Les examens et les mesures correspondant à des recuits à des températures inférieures à l'ambiante sont effectués à 77°K.

Les échantillons sont soumis à des recuits isochrones cumulatifs de durée une heure, en faisant croître la température par intervalles de 40°.

On peut voir l'allure du phénomène de recristallisation sur la figure 2 où est portée ρ en fonction de la température de recuit pour le magnésium purifié par zone fondue (courbe I) et pour le magnésium bisublimé (courbe II).

Pour atteindre dans les deux cas la même valeur de la résistivité, on note une différence de température de 220° environ, ce qui confirme la

règle que la purification d'un métal amène un abaissement important de sa température de recristallisation ([3]). La courbe III correspond au magnésium bisublimé ayant séjourné 6 mois à la température ambiante.

Les courbes dérivées, obtenues à partir des courbes de la figure 2 en portant en fonction de la température la diminution de la résistivité électrique correspondant à une élévation de température de 10°, permettent de mieux préciser les différents stades de l'évolution (*fig.* 3).

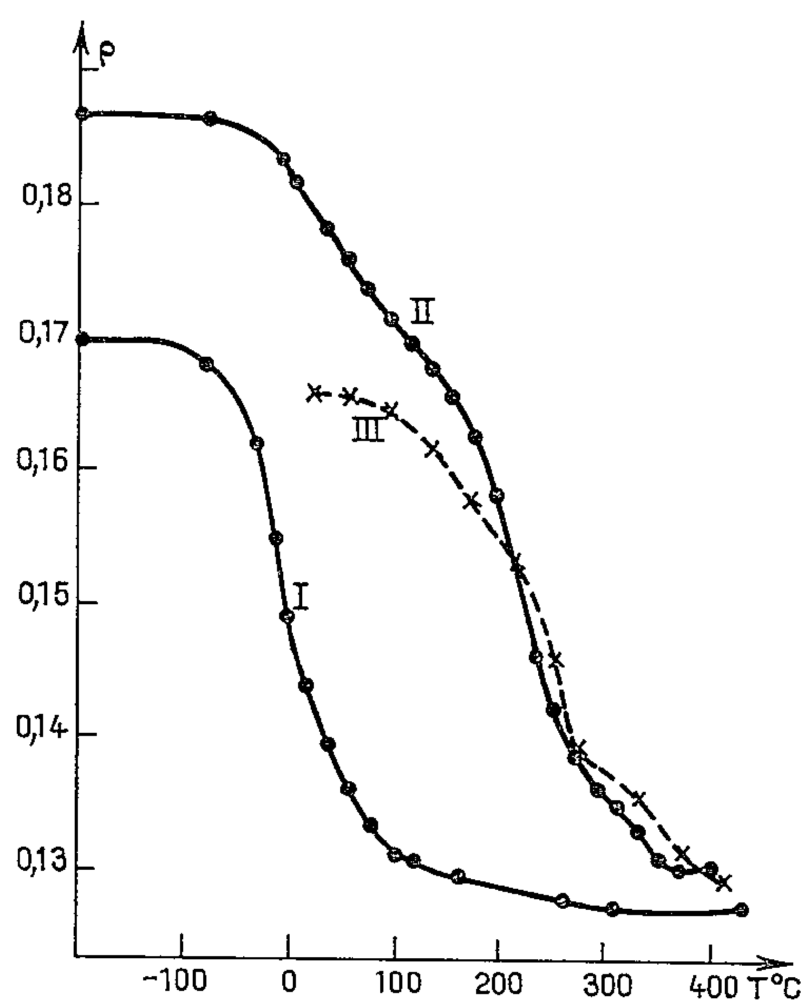


Fig. 2.

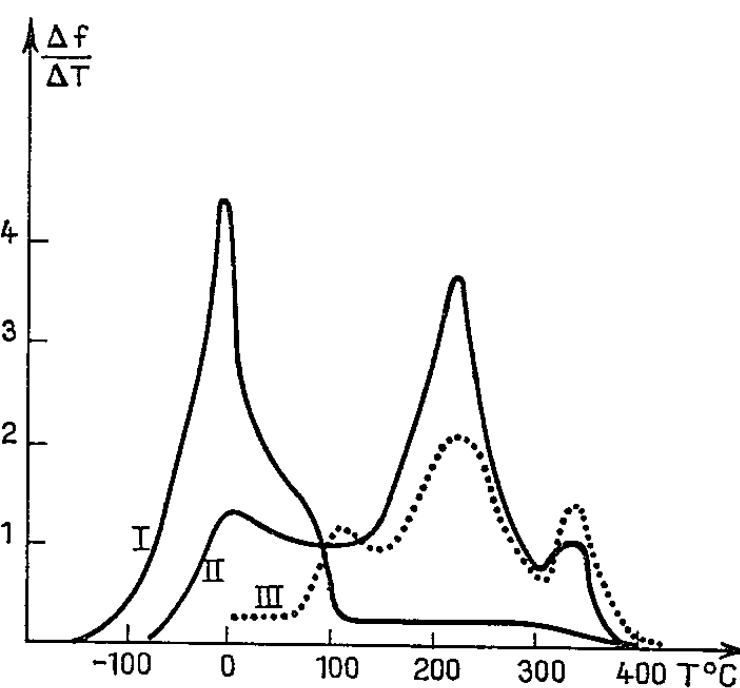


Fig. 3.

Fig. 2. — Variation avec la température de recuit de la résistivité électrique d'échantillons de magnésium écrouis par laminage.

Courbe I : Magnésium de zone fondue;
» II : » bisublimé;
» III : » bisublimé, échantillon ayant subi un séjour de six mois à température ambiante.

Fig. 3. — Courbes dérivées approchées des courbes de la figure 2.

Pour le magnésium bisublimé on observe trois pics :

— Le premier correspond au stade de la restauration, puisque sur les diagrammes de diffraction des rayons X on n'observe pas encore la ponctuation caractérisant l'apparition du métal recristallisé. Ce pic se situe vers 100°C (courbe III) pour le métal ayant séjourné six mois à température ambiante, alors que pour le métal plongé dans l'azote liquide sitôt après le laminage, il se situe vers 0°C (courbe II). Cette différence est certainement due à une restauration partielle du métal à la température ambiante; le rapport ρ avant recuit était descendu en effet à 0,167 contre 0,187 pour les échantillons plongés dans l'azote liquide à la sortie du laminoir.

— Le second pic correspond au stade de la recristallisation; son sommet se situe dans les deux cas vers 230°C, température qu'on peut fixer comme température de recristallisation du Magnésium bisublimé écroui de 96 %. La ponctuation des clichés de diffraction X apparaît à 80°C pour le métal II et à 130°C pour le métal III; les anneaux continus de Debye-Scherrer ont disparu après recuit de ce dernier à 290°C, montrant la disparition de la matrice écrouie.

— Le troisième pic, situé vers 350°C, correspond au stade de grossissement du grain qui a été mis en évidence par micrographie.

Pour le magnésium purifié par zone fondue, on n'observe qu'un seul pic situé vers 0°C (courbe I); ce pic correspond au stade de la recristallisation, l'évolution des anneaux de diffraction des rayons X s'effectuant de — 20 à + 80°C. On peut donc dire que la température de recristallisation du magnésium purifié par zone fondue est 0°C. La dérivée ne s'annule pas à 100°C car ρ continue de baisser lentement jusqu'à 300°C.

Le stade de la restauration n'est pas visible pour le magnésium purifié; on peut supposer que ce phénomène a eu lieu partiellement durant les opérations de laminage, qui sont effectuées à une température supérieure à l'ambiante.

Les courbes d'évolution par recuits isothermes, tracées à 259, 306 et 356°C pour le magnésium bisublimé et à 0, 20, 40 et 60°C pour le magnésium de zone fondue, ont permis de calculer les énergies d'activation de recristallisation en considérant les durées de recuit nécessaires pour atteindre un même stade de l'évolution de la résistivité électrique à différentes températures. Ces énergies d'activation sont de 30,8 ± 3 kcal/at-g pour le métal industriel et de 25,5 ± 4,5 kcal/at-g pour le métal purifié. Il semble donc qu'il faudrait abaisser encore notablement la teneur en éléments étrangers du magnésium de zone fondue pour avoir une diminution sensible de l'énergie d'activation.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) T. Chaudron et G. Revel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1957.
(2) A. S. Yue, *J. Inst. Metals*, 91, 1963, p. 166.
(3) O. Dimitrov et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2275.

(*Laboratoire de Métallurgie de la Faculté des Sciences, 104, rue Jeanne-d'Arc, Lille.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action des N-halosuccinimides sur les polyisoprènes et polybutadiènes.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi** et **Henri Gueniffey**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la formation de séquences de doubles liaisons conjuguées sur les polyènes macromoléculaires permet de penser que les polyisoprènes et polybutadiènes sont, par leur régularité, susceptibles de donner de longues séquences. La polyhalogénation par substitution sur les carbones α-méthyléniques a été peu étudiée, sans doute à cause de la labilité des structures allyliques qui devraient se former. L'étude de ces réactions a été entreprise, la tendance de ces macromolécules halogénées à donner spontanément des déshydrohalogénations a été mise en évidence, mais les séquences ainsi obtenues ne paraissent pas atteindre les longueurs escomptées, par suite de réactions secondaires complexes.

La bromation des *cis*-1.4 polyisoprènes naturels par la N-bromosuccinimide (NBS) a été envisagée par G. F. Bloomfield [1], la décomposition thermique de la NBS fournit des radicaux succinimides qui provoqueraient une cyclisation, puis le brome se fixerait à raison d'un atome pour deux motifs polyisopréniques; ces résultats conduisaient l'auteur à proposer une formule brute : $(C_{10}H_{15}Br)_n$ pour la substance macromoléculaire obtenue. Ces conclusions ne paraissent pas devoir être maintenues, compte tenu de nouvelles données expérimentales exposées ci-dessous. D'autre part, si les restes succinimides peuvent concourir à la radicalisation de la macromolécule, il paraît cependant difficile d'admettre une cyclisation radicalaire [1] du polyène.

Nous avons tout d'abord repris les conditions expérimentales décrites [1] en cherchant à les préciser : le polyène dissout à raison de 0,5 à 5 g/l dans CCl_4 ou C_6H_6 est attaqué vers 80°C, sous argon par la NBS introduite en suspension dans le solvant. Les produits obtenus sont fortement colorés et insolubles. Or, la cyclisation proposée par Bloomfield n'explique pas les faits constatés, tels que l'insolubilité et la coloration : le dérivé cyclisé [1] serait soluble, seule la viscosité en solution diminuerait, enfin il devrait être incolore.

Nous avons été amenés à faire un rapprochement avec les réactions du type « rouge » signalées par Roth, Rempp et Parrod [2] : le déroulement de la réaction présente beaucoup d'analogie avec le déroulement d'une déshydrohalogénation, et suivant les concentrations en polyène, il apparaît au bout de 5 à 10 mn une coloration jaune qui passe progressivement à l'orange puis au brun foncé après 2 h de reflux (CCl_4). Les spectres dans le visible et l'ultraviolet présentent une série de maximums d'absorption à 375, 399, 426 et 496 mμ qui peuvent être attribués à des séquences de 8 à 13 doubles liaisons conjuguées [2]. Ceci nous a conduit à envisager la débromhydratation des systèmes polyallyliques au fur et à mesure de leur formation.

La bromation par la NBS paraît être assez rapide : après 5 mn de réaction (concentration en polyisoprène de 1 g/l et addition d'une mole de NBS par unité isoprénique), nous pouvons isoler un produit blanc non homogène, et après 10 mn, la solution devenue jaune absorbe dans le visible à partir de 450 mμ et dans l'ultraviolet jusqu'à 290 mμ. Le produit précipité est brun et il contient 31 % de brome; ainsi à cette température, les macromolécules polyéniques partiellement attaquées ne donnent pas de produits homogènes. La labilité des liaisons C—Br allyliques rend inéluctable la β-élimination rapide de HBr (*cf.* III du tableau) le long de la chaîne macromoléculaire.

Des réactions analogues ont été signalées avec des systèmes polyéniques beaucoup plus simples tels que le lycopène [3], le squalène [4], le diméthyl-2.9 décadiène-2.8 [5], traités par la NBS.

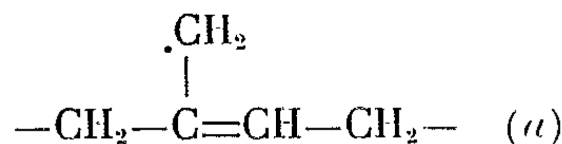
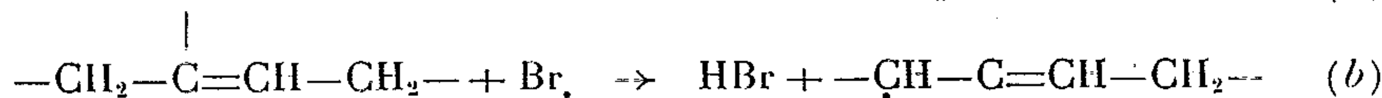
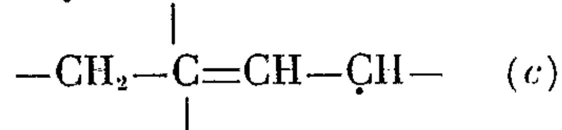
L'étude analytique nécessite une précipitation du haut polymère sous forme très divisée, sinon les masses viscoélastiques entraînent une partie de HBr formé ce qui augmente le taux de brome. D'autre part cette étude est rendue difficile à cause de la débromhydratation qui se poursuit sur les produits précipités.

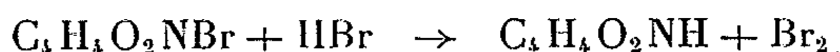
L'action de la NBS sur les *cis*-1.4 polybutadiènes est plus lente, mais conduit à des résultats assez voisins : la coloration jaune apparaît au bout de 3 h en milieu CCl_4 et 1 h en milieu benzénique. Le taux de brome fixé est inférieur au pourcentage escompté. La présence d'un catalyseur tel que l'azobisisobutyronitrile (AZBN) augmente notablement la vitesse de réaction qui est alors voisine de celle atteinte avec les polyisoprènes sans catalyseur. Ceci confirme le caractère radicalaire de la réaction et explique les réticulations entre les chaînes et par suite l'insolubilité des produits obtenus.

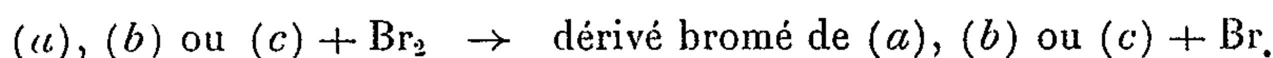
Nous avons donc été amenés à reconsidérer le schéma proposé par Bloomfield et compte tenu des travaux d'Orazi et Corral [6] (bromation par le dibromo-3.3 diméthyl-5.5 hydantoïne) entre autres, nous proposons le schéma suivant :

I. Réaction principale : Attaque radicalaire des méthylènes en α des doubles liaisons et éventuellement des groupes méthyles latéraux [7].


$$C_2H_4O_2NBr \rightarrow C_2H_4O_2N^{\bullet} + Br^{\bullet}$$

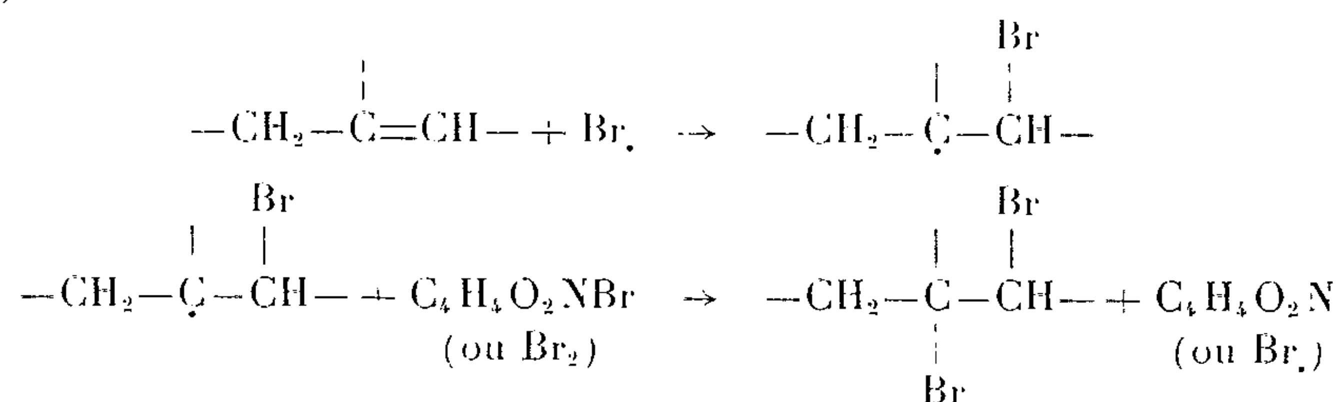



$$-CH_2-C(-)=CH-CH_2- + Br^{\bullet} \rightarrow HBr + \begin{cases} -CH_2-C(\dot{C}H_2)=CH-CH_2- & (a) \\ -\dot{C}H-C(-)=CH-CH_2- & (b) \\ -CH_2-C(-)=CH-\dot{C}H- & (c) \end{cases}$$


$$C_4H_4O_2NBr + HBr \rightarrow C_4H_4O_2NH + Br_2$$

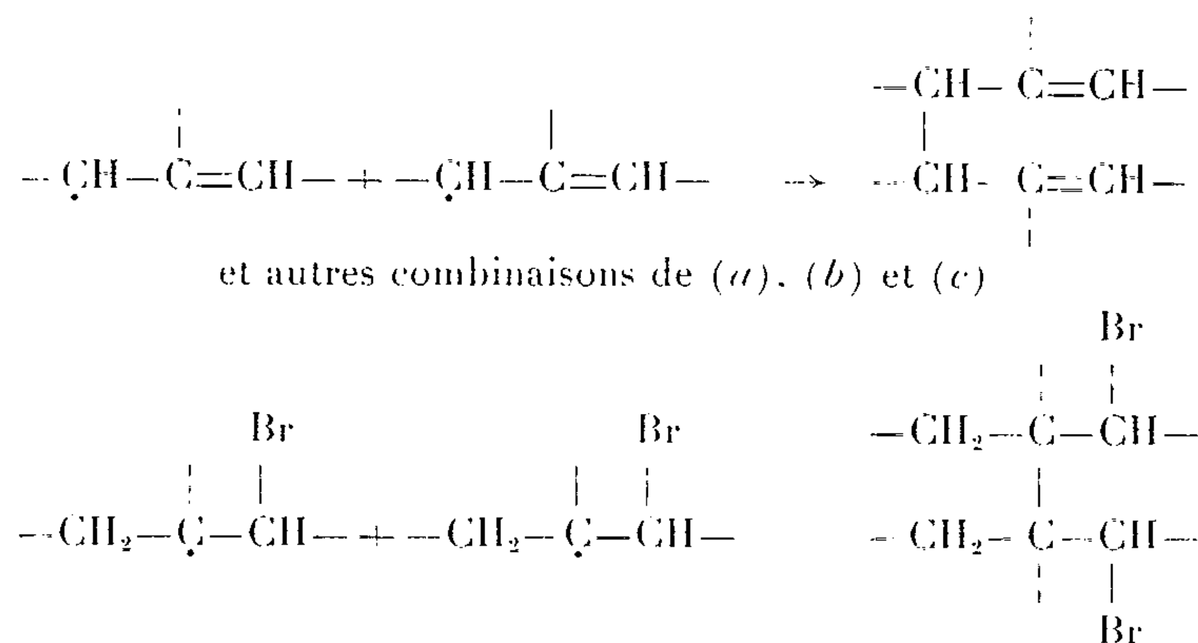

$$(a),\ (b) \text{ ou } (c) + Br_2 \rightarrow \text{dérivé bromé de } (a),\ (b) \text{ ou } (c) + Br^{\bullet}$$

II. Réactions secondaires :

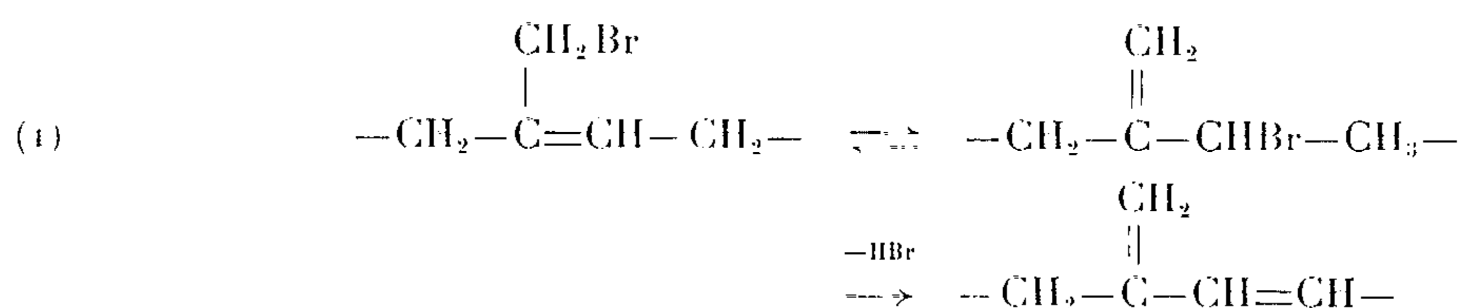
(1) *Bromation de la double liaison :*

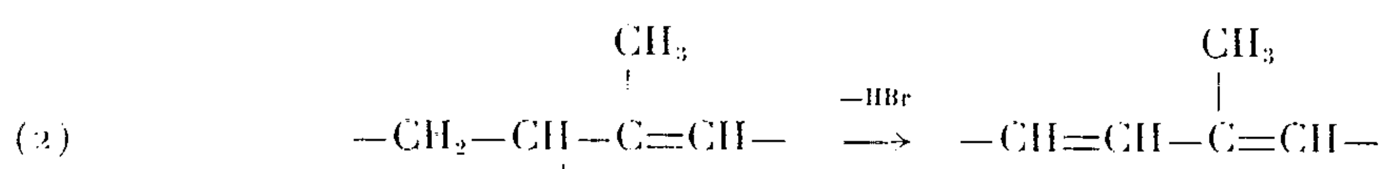


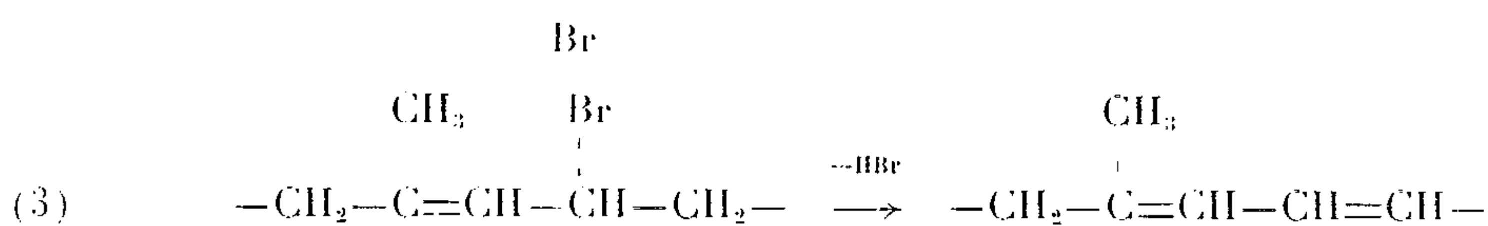
(2) *Réticulations* *



III. Débromhydratation : Formation de séquences de doubles liaisons conjuguées :







Les mécanismes (2) et (3) envisagés seuls donnent en principe de longues séquences, les combinaisons de (1) avec (2) ou avec (3) donnent de courtes séquences.

Pour simplifier l'étude de l'halogénation en α des doubles liaisons des polyènes, il est nécessaire de chercher à réduire les réactions secondaires et spécialement celles du type (III). Nous avons pensé que les liaisons C—Cl, plus stables que les liaisons C—Br permettraient d'isoler le produit de substitution pour le déshydrohalogéner ultérieurement; c'est pourquoi nous avons étudié l'action de la N-chlorosuccinimide (NCS). Le chlore se fixe de façon incomplète, les produits obtenus sont blancs et insolubles; après 6 h de réaction dans le benzène en présence de AZBN, il n'a été

fixé que 18 % de chlore au lieu de 34,6 %. Dans CCl_4, 2 % de chlore sont fixés après 2 h. Enfin, en présence de AZBN la fixation, de restes CCl_3 n'est pas exclue.

Les polybutadiènes sont attaqués plus lentement que les polyisoprènes et nous n'avons pas constaté de déchlorhydratation quelle que soit la durée des expériences.

Afin d'obtenir une fixation plus complète d'halogène, nous avons essayé l'hypochlorite de tertiobutyle comme réactif; la fixation de chlore est conforme aux prévisions (34,6 %) mais les produits obtenus sont insolubles dans les solvants (sans doute fortement réticulés).

En conclusion, la polybromation des polyènes macromoléculaires ne conduit pas à des produits bromés stables, les structures polyallyliques qui tendent à se former entraînent des processus de β-éliminations qui conduisent à des séquences plus ou moins importantes de doubles liaisons conjuguées, ce qui explique bien d'ailleurs les colorations constatées et l'insolubilité des produits obtenus. La formation très probable de ponts intermoléculaires (II-2 du tableau) concourt d'ailleurs à l'insolubilisation des polyènes conjugués obtenus. Enfin, l'action de l'hypochlorite de tertiobutyle qui conduit à des dérivés chlorés stables paraît intéressante, mais les produits obtenus jusqu'à présent sont insolubles.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) G. F. Bloomfield, *J. Chem. Soc.*, 43, 1944, p. 114.
(2) J. P. Roth, P. Rempp et J. Parrod, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2970.
(3) P. Karrer et J. Rutschmann, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 793.
(4) J. Dale, *Arch. Biochem. Biophys.*, 41, 1952, p. 475.
(5) K. Ziegler, A. Spaeth, E. Schaaf et W. Schumann, *Ann. Chem.*, 551, 1942, p. 80.
(6) H. J. Schumacher, O. O. Orazi, R. A. Corral, *Annales assoc. Quim. Argentina*, 40, 1952, p. 19.
(7) Mc. Neill, *Phys. Chem. Soc.*, 1961, p. 639.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Collège Scientifique Universitaire, route de Laval, Le Mans, Sarthe.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Effet isotopique cinétique dans la réaction des radicaux* $\dot{C}Cl_3$ *avec l'hydrogène moléculaire.* Note (*) de Mme **Simone Hautecloque**, présentée par M. Georges Champetier.

Les réactions d'enlèvement d'un atome d'hydrogène, ou de deutérium, aux molécules H_2, ou D_2, par les radicaux $\dot{C}Cl_3$, produits par photolyse du bromo-trichlorométhane, ont été étudiées successivement. De 500 à 573°K, le rapport des constantes de vitesse observé, k_{H_2}/k_{D_2}, varie de 3,6 à 3,1.

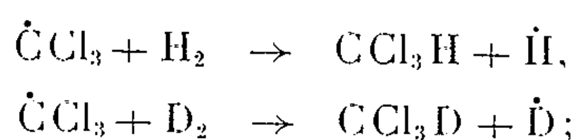
L'effet isotopique est calculé d'après la méthode exposée par Bigeleisen et coll.; la méthode « B. E. B. O. » de Johnston a permis d'évaluer les propriétés du complexe activé et l'énergie d'activation pour chacune des deux réactions étudiées. Un bon accord est obtenu entre les valeurs théoriques et expérimentales.

Les réactions d'enlèvement d'un atome d'hydrogène, ou de deutérium, aux molécules H_2 ou D_2, par les radicaux $\dot{C}Cl_3$, ont été étudiées. L'effet isotopique a été calculé d'après la méthode de Bigeleisen [(1), (2)], la méthode de Johnston (3) (B. E. B. O., Bond Energy-Bond Order) étant utilisée pour le calcul des propriétés du complexe activé et l'évaluation des énergies d'activation.

Au cours de l'étude du mécanisme de la décomposition photochimique de CCl_3Br en présence d'hydrogène, un effet de paroi, difficile à éliminer, avait été observé. Une étude plus approfondie de cet effet a montré que son élimination complète nécessite une préparation minutieuse des cuves avant photolyse.

Le présent travail, effectué après les modifications opératoires indispensables, porte sur un beaucoup plus grand nombre d'expériences et couvre un domaine de température plus étendu.

Les résultats obtenus successivement en photolysant CCl_3Br en présence d'hydrogène, puis en présence de deutérium, sont portés sur la figure 1. k_{H_2} et k_{D_2} sont les constantes de vitesse relatives aux réactions



$$\dot{C}Cl_3 + H_2 \rightarrow CCl_3H + \dot{H},$$
$$\dot{C}Cl_3 + D_2 \rightarrow CCl_3D + \dot{D};$$

k_3 est la constante de recombinaison des radicaux $\dot{C}Cl_3$.

Aux pentes obtenues pour les droites représentant $\log k_{H_2}/k_3^{1/2}$ et $\log k_{D_2}/k_3^{1/2}$ en fonction de $1/T$, correspondent les énergies d'activation

$$E_{H_2} = 14,3 \pm 0,1 \text{ kcal.mole}^{-1},$$
$$E_{D_2} = 15,4 \pm 0,4 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

l'énergie d'activation de la réaction de recombinaison des radicaux $\dot{C}Cl_3$ étant supposée négligeable. Après élimination de l'effet de paroi, l'énergie d'activation E_{H_2} se révèle supérieure à la valeur obtenue antérieurement (4).

Dans le domaine de température compris entre 500 et 573°K le rapport k_{H_2}/k_{D_2} varie de 3,6 à 3,1. D'après Bigeleisen et Wolfsberg ([1]),

$$\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} = \left(\frac{\nu^{\neq}_{3D}}{\nu^{\neq}_{3H}}\right)\left(\frac{\tau_H}{\tau_D}\right)\left(\frac{f_M}{f^{\neq}}\right)$$

Les $\nu^{\neq}_3$ sont les fréquences imaginaires correspondant au passage de la barrière de potentiel, les τ sont les expressions pour l'effet tunnel, f_M et $f^{\neq}$ sont les rapports des fonctions de partition pour les molécules isotopiques d'une part, et pour les complexes activés correspondants d'autre part.

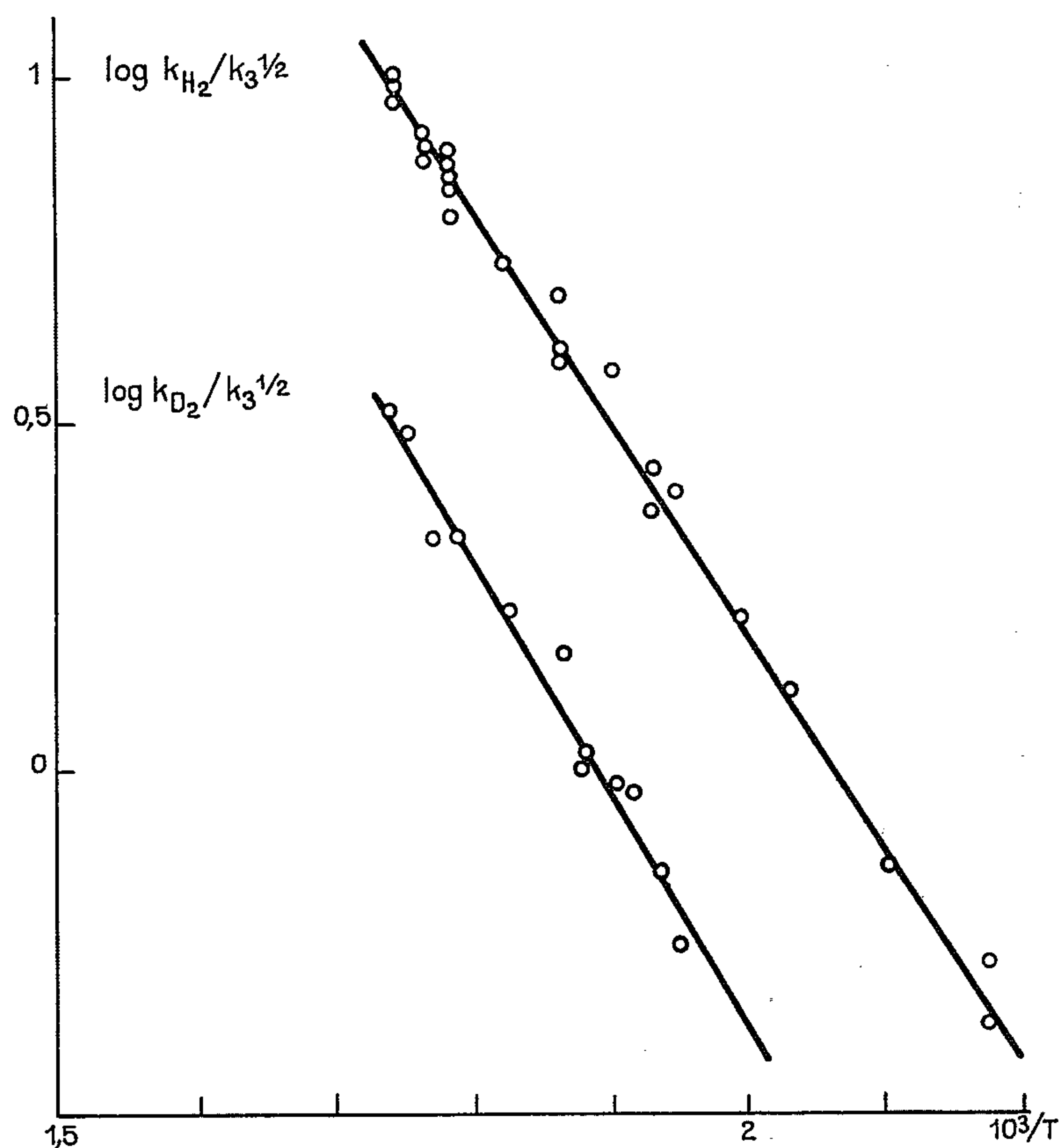


Fig. 1.

Les constantes de force et les distances interatomiques du complexe activé sont calculées d'après la méthode développée par Johnston et coll. [([3]), ([5])], basée sur des relations empiriques entre ordre de liaison n, longueurs de liaison R, et énergies de dissociation de liaison D, ainsi que sur l'hypothèse de conservation de l'ordre de liaison : $R = R_S - q \log n$, $D = D_S n^p$. L'indice s se rapporte aux liaisons simples normales.

Les paramètres p sont évalués d'après la formule proposée par Johnston et Parr ([5]), qui permet de faire appel à des données non cinétiques; pour la constante de Pauling q, la valeur 0,634 a été adoptée.

L'analyse vibrationnelle est faite d'après la méthode matricielle de Wilson ([6]), le complexe activé étant assimilé à une molécule du type X-Y-Z où la masse du groupe CCl_3 est supposée ponctuelle.

Les facteurs correspondant à l'effet tunnel sont évalués pour le potentiel asymétrique d'Eckart ([7]), défini par la courbure au sommet de la barrière de potentiel ainsi que par les deux hauteurs de cette barrière par rapport aux énergies de zéro de l'hydrogène moléculaire (réactif) et du chloroforme (produit).

L'ensemble des calculs conduit à la valeur $k_{H_2}/k_{D_2} = 3,9$ à 500°K, qui s'écarte de 8 % seulement de la valeur expérimentale; la variation de ce

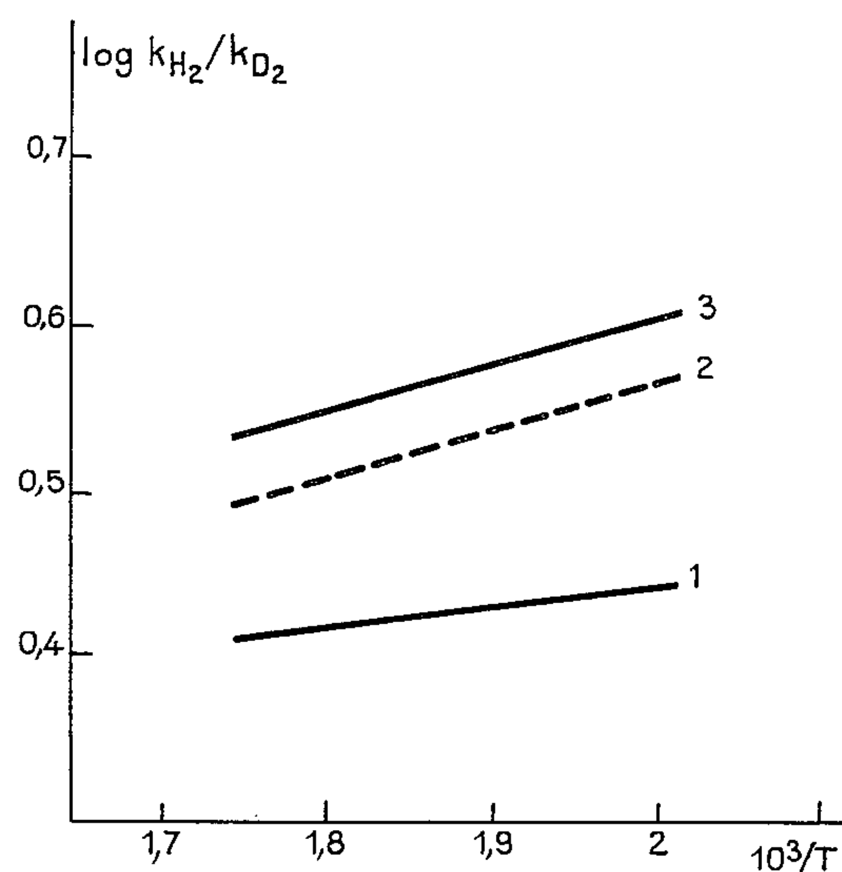


Fig. 2.

1. Effet isotopique compte non tenu de l'effet tunnel.
2. Effet isotopique observé.
3. Effet isotopique compte tenu de l'effet tunnel.

rapport en fonction de 1/T est comparée aux résultats expérimentaux dans la figure 2.

En passant des potentiels d'activation V_a, correspondant à la relation

$$k = B\, e^{-\frac{V_a}{RT}},$$

aux énergies d'activation observables,

$$E = V_a + RT \frac{d \ln B}{d \ln T},$$

on obtient pour les réactions $\dot{C}Cl_3 + H_2$ et $\dot{C}Cl_3 + D_2$ les valeurs 14,3 et 15,3 kcal.mole^{-1}, en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Le calcul du facteur préexponentiel A de l'expression classique $k = A\, e^{-E/RT}$, lié à B par $A = B \exp(d \ln B / d \ln T)$, B étant obtenu en exprimant les fonctions de partition selon Herschbach, Johnston et

Rapp [8], conduit pour la réaction $\dot{C}Cl_3 + H_2$ à la valeur

$$A_{H_2} = 0{,}43 \cdot 10^{13}\ cm^3.mole^{-1}.s^{-1},\ à\ 500°K.$$

En adoptant pour $\log k_3$ la valeur 11,8 rapportée par Johnston et Goldfinger [9], les expériences relatives à la réaction $\dot{C}Cl_3 + H_2$ conduisent à la valeur $A = 2{,}1 \cdot 10^{12}\ cm^3.mole^{-1}.s^{-1}$ à 500°K.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) J. Bigeleisen et M. Wolfsberg, *Advan. Chem. Phys.*, 1, 1958, p. 1654.
(2) J. Bigeleisen, F. S. Klein, R. E. Weston et M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1340.
(3) H. S. Johnston, *Advan. Chem. Phys.*, 3, 1960, p. 131.
(4) S. Hautecloque, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 131.
(5) H. S. Johnston et C. Parr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2544.
(6) E. B. Wilson, J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Mc Graw Hill Book Compagny, Inc. New York, 1955.
(7) H. S. Johnston et J. Heicklen, *J. Phys. Chem.* 66, 1962, p. 532.
(8) D. R. Herschbach, H. S. Johnston et D. Rapp, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1652.
(9) J. S. Johnston and P. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 700.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du bis-diéthyldithiocarbamate de phénylarsine.* Note (*) de Mlle **Renée Bally**, présentée par M. Jean Wyart.

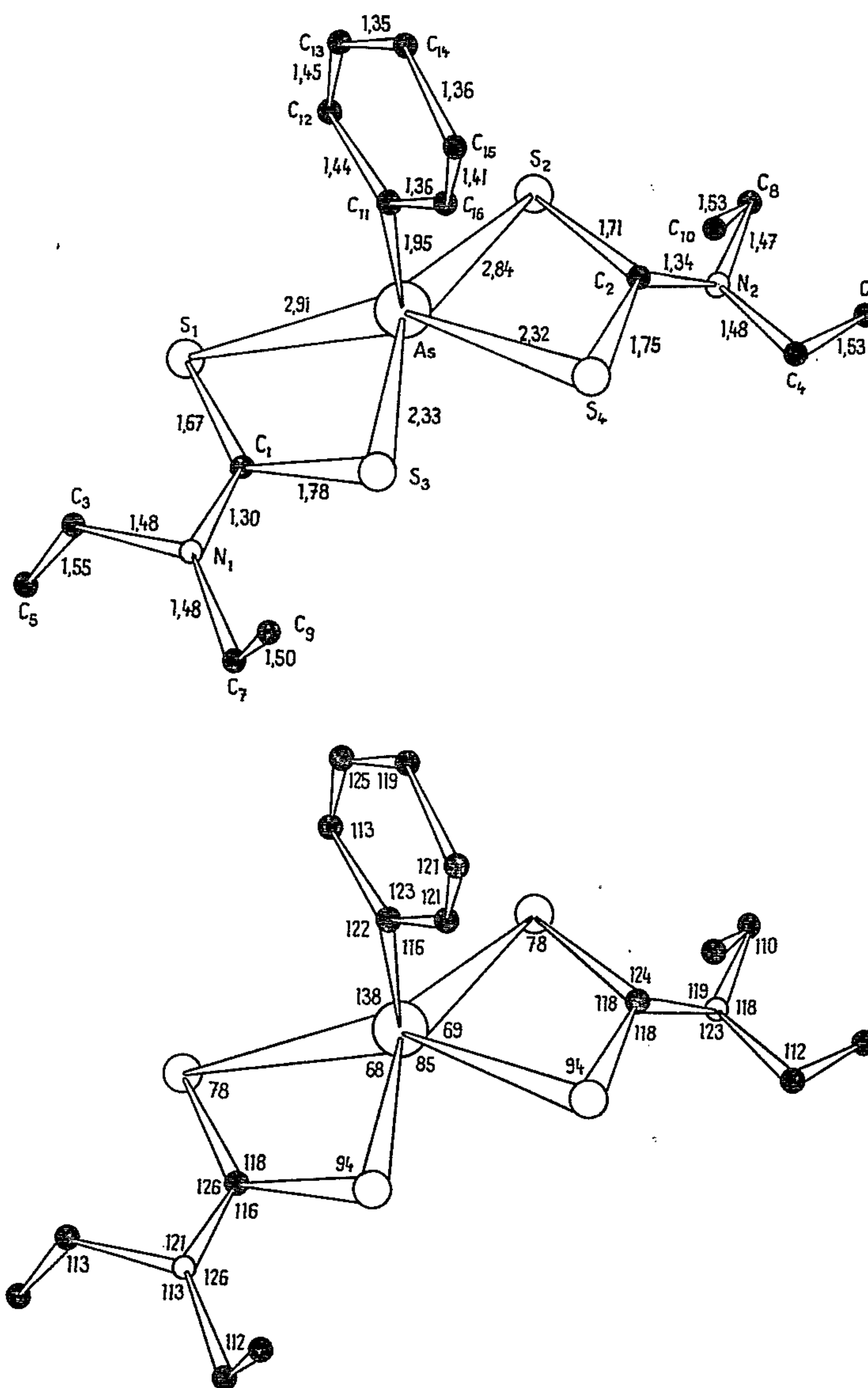
Le bis-diéthyldithiocarbamate de phénylarsine, de formule chimique $[SCSN(C_2H_5)_2]_2AsC_6H_5$, cristallise dans le système monoclinique en prismes transparents jaune pâle. L'étude de sa structure cristalline a été faite par diffraction des rayons X (CuK_α) sur cristal unique à la chambre de Weissenberg. Une série de clichés des deux équateurs *hOl* et *Okl* et de neuf strates relatives à l'axe *b* a permis la détermination du groupe spatial $P2_1/c$ et la mesure des paramètres ($a = 14{,}82$ Å $\pm$ 0,02 Å, $b = 9{,}48$ Å $\pm$ 0,02 Å, $c = 16{,}63$ Å $\pm$ 0,02 Å, $\beta = 112°40' \pm 10'$). La densité mesurée par flottaison ($1{,}376 \pm 0{,}010\ g.cm^{-3}$ à 20°C) impose quatre molécules par maille et est en accord avec la densité calculée (1,383). Les intensités des taches de diffraction ont été lues au densitomètre et corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation.

L'interprétation des projections des fonctions de Patterson $P(x, z)$ et $P(y, z)$ a permis la détermination des positions des atomes d'arsenic et la méthode de l'atome lourd celle des atomes de soufre. Les calculs correspondants des facteurs de structure et des densités électroniques $\rho(x, y)$ $\rho(y, z)$ ont été faits au photosommateur. Les atomes de carbone et d'azote sont apparus dans les sections de Fourier calculées à partir des positions atomiques précédentes par la méthode des bandelettes de Beevers et Lipson et obtenues au photosommateur.

Toutes les positions atomiques sont alors connues mais elles ne peuvent pas être précisées par les méthodes optiques seules. Après 5 cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés sur machine I.B.M. 704, R passe de 0,32 à 0,15 et les positions atomiques sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.		$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
As	0,216	0,472	0,043	C_6	0,150	0,304	$\bar{0}$,315
S_1	0,299	0,545	0,228	C_7	0,557	0,355	0,265
S_2	0,028	0,448	$\bar{0}$,093	C_8	$\bar{0}$,042	0,285	$\bar{0}$,262
S_3	0,384	0,429	0,107	C_9	0,632	0,458	0,260
S_4	0,227	0,371	$\bar{0}$,080	C_{10}	$\bar{0}$,087	0,162	$\bar{0}$,231
N_1	0,474	0,428	0,277	C_{11}	0,218	0,669	0,010
N_2	0,065	0,290	$\bar{0}$,212	C_{12}	0,280	0,719	$\bar{0}$,034
C_1	0,393	0,467	0,214	C_{13}	0,269	0,869	$\bar{0}$,053
C_2	0,099	0,361	$\bar{0}$,136	C_{14}	0,210	0,957	$\bar{0}$,031
C_3	0,490	0,452	0,369	C_{15}	0,155	0,903	0,012
C_4	0,129	0,215	$\bar{0}$,247	C_{16}	0,160	0,758	0,032
C_5	0,453	0,329	0,410				

Les distances de liaisons en Å et les angles interatomiques en degrés sont résumés dans les schémas suivants :



L'arsenic occupe le sommet d'une pyramide dont la base est formée par les quatre atomes de soufre. Les distances arsenic-soufre sont sensiblement égales deux à deux (2,32 et 2,88 Å). Le noyau phényle situé au-dessus de l'atome d'arsenic est dans le plan de symétrie approchée de la pyramide. Les deux groupements S_2CNC_2 forment deux plans dont l'intersection contient l'atome d'arsenic.

Un parachèvement plus poussé est en cours.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(*Institut de Recherches de Chimie appliquée,*
12, *quai Henri-IV, Paris,* 4e.)

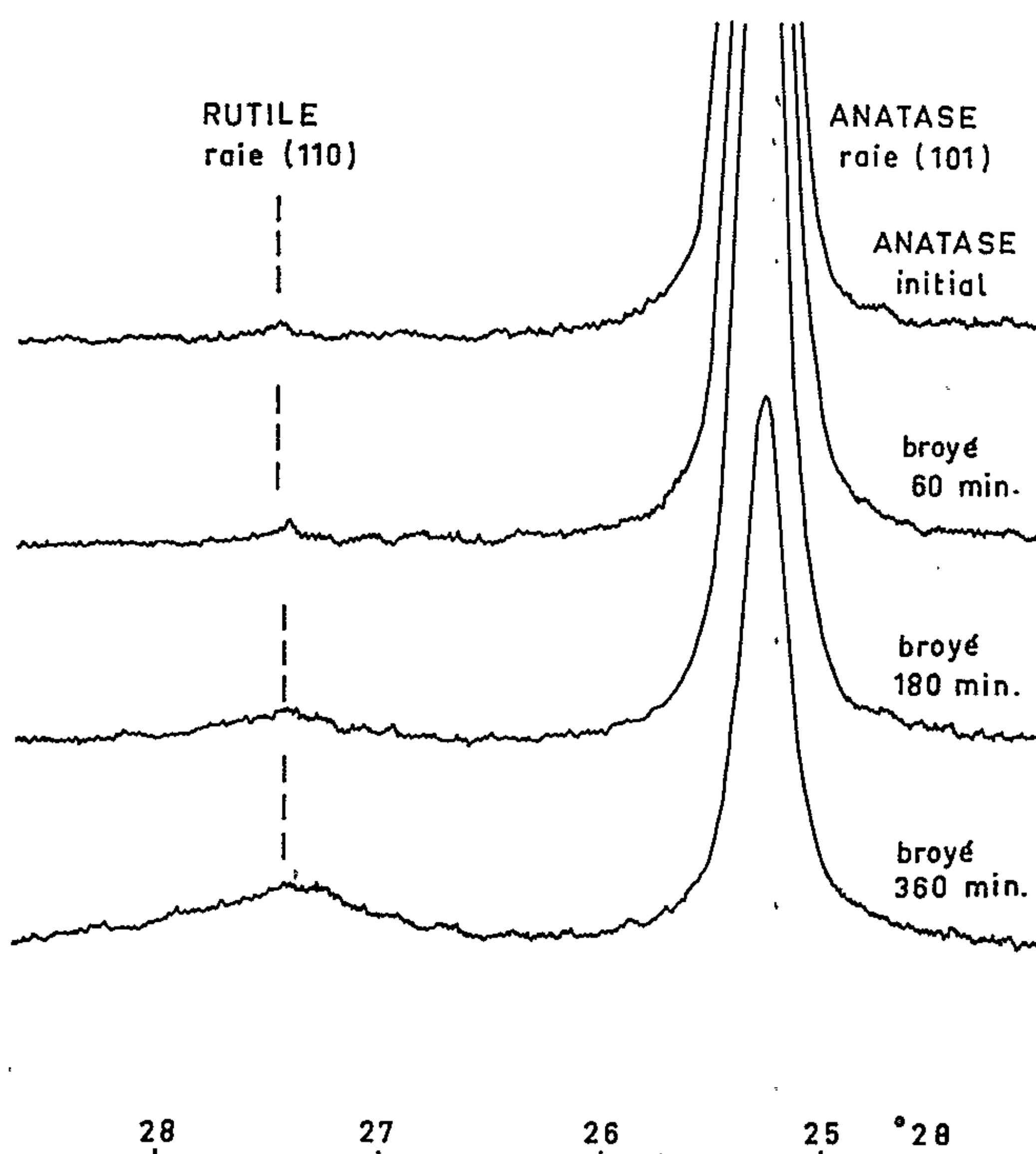
CHIMIE MINÉRALE. — *Influence du broyage sur la transformation polymorphique de l'oxyde de titane.* Note (*) de MM. **Yusuf Tekiz** et **Charles Legrand**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Un broyage intensif amorphise l'anatase et fait apparaître une phase rutile très mal cristallisée qui par chauffage à 1100° s'ordonne rapidement, l'anatase ayant totalement disparu. La durée de chauffage nécessaire à la transformation complète est d'autant plus faible que le broyage a été plus prolongé; cette cinétique dépend beaucoup du type de broyeur employé.

Dans un certain nombre de communications antérieures à cette Note [(1), (2), (3)] nous avons examiné l'évolution de la structure de divers corps minéraux sous l'influence d'un broyage particulièrement énergique. L'oxyde de titane, sous la forme anatase, avait retenu notre attention et notre travail expérimental était terminé lorsque nous eûmes connaissance du travail de K. Kubo, M. Kato et Yu Mitarashi (4) concernant le même sujet. L'objet de cette Note est de comparer les résultats obtenus par ces auteurs avec les nôtres et de les compléter. Les auteurs précités ont montré qu'après une durée prolongée (96 h) du broyage de l'anatase, apparaît la phase rutile, l'anatase broyé manifestant un point de transformation thermique nettement plus bas que l'anatase normal.

Nos opérations ont été effectuées avec un vibrobroyeur [(5), (6)] qui autorise des opérations de durées bien plus courtes. La figure montre l'évolution de la raie de diffraction (101) de l'anatase pour des durées de broyage variant entre 1 et 6 h; cette raie manifeste un élargissement sensible, mais qui ne révèle pas, toutefois, une amorphisation prononcée. Cependant, à l'angle $2\theta = 27^\circ{,}45$ apparaît nettement une raie très élargie qui correspond à la réflexion (110) du rutile, raie déjà discernable pour un broyage de 3 h; la poursuite du broyage jusqu'à 20 h amène la disparition complète de la raie (101) de l'anatase alors que sur le fond continu apparaît seulement la raie (110) du rutile extrêmement élargie. Le profil d'une telle raie de diffraction ne se prête pas facilement à son étude par la méthode que nous avons déjà proposée (7), mais les observations effectuées au microscope électronique montrent que si la répartition granulométrique s'étend de 100 Å à quelques dixièmes de micron, la fraction majeure correspond à des dimensions de particules trop grandes pour expliquer la largeur de la raie qui traduit indiscutablement un taux élevé de défauts du réseau. Le broyage entraîne donc la disparition de la forme anatase et l'apparition de la phase rutile sous une forme cryptocristalline que les traitements thermiques peuvent révéler nettement; nos expériences ont porté principalement sur ce point que les auteurs japonais ont abordé seulement pour montrer l'abaissement du point de transformation thermique.

A 1100°C, l'anatase initial se transforme lentement en rutile : après 20 h on peut évaluer à 75 % la fraction d'anatase disparu; or un échantillon broyé pendant 8 h se transforme presque instantanément en rutile à cette température. A 1000°C, il est plus facile de suivre la cinétique de transformation : Pour 30 mm de chauffage celle-ci est totale. L'observation quantitative de la cinétique de transformation présente des difficultés car les dosages rutile-anatase, que l'emploi du diffractomètre a rendu très faciles, ne concernent que des phases bien cristallisées où les particules ont des dimensions de quelques dixièmes de micron. Dans notre cas, nous



sommes en présence d'une phase rutile *potentielle* qui s'ordonne peu à peu par le traitement thermique; l'intensité diffractée dans une raie ne peut donc pas être reliée simplement à un pourcentage. Aussi, avons-nous préféré indiquer, dans le tableau suivant, les intensités diffractées en nombre d'impulsions fournies par le compteur proportionnel du diffractomètre, toutes les conditions des enregistrements demeurant rigoureusement constantes; l'expression « transformation totale » correspond à l'absence totale d'anatase.

L'examen de ces résultats montre les influences *complémentaires* du broyage et du traitement thermique : pour obtenir la transformation complète en rutile, il faut, avec des temps de broyage assez courts, chauffer plus longtemps, alors qu'un chauffage de courte durée suffit si le broyage est prolongé. Afin de comparer l'influence du mode de broyage, la dernière

	Sans traitement thermique.		Durée du traitement thermique (1 000° C). 10 mn.		20 mn.		30 mn.	
Raie............	Anatase. (101).	Rutile. (110).	Anatase. (101).	Rutile. (110).	Anatase. (101).	Rutile. (110).	Anatase. (101).	Rutile. (110).
Anatase initial........	6 395	Traces	–	–	–	–	–	–
» broyé 1 h.....	4 680	160	1 725	1 760	545	3 070	175	4 280
» » 3 h.....	3 765	335	980	3 730	230	3 660	Traces	3 760
» » 6 h.....	2 130	820	Traces	4 030	Transformation complète			
» » 8 h.....	1 850	900	0	4 200	»		»	
			10 mn.		2 h.		20 h.	
» » 24 h....	6 205	190	–	–	–	–	–	–
Broyeur à boulets....	–	–	6 070	150	5 970	60	5 775	320

ligne du tableau montre que, pour un broyage effectué pendant 24 h avec un broyeur ordinaire à boulets et 20 h de chauffage, la quantité de rutile formé est très faible. Ce fait, non étudié par les auteurs japonais, est très important; il montre que le taux de déformations du réseau nécessaire à la transformation ultérieure ne peut être acquis que par un broyage d'un type donné. Ainsi, nous avons répété nos expériences avec un broyeur planétaire et un microbroyeur de laboratoire « Spex ». Un broyage de 24 h et un chauffage pendant 10 mn à 1000° entraînent une transformation complète de l'anatase dans le cas du broyeur planétaire et seulement partielle pour le broyeur « Spex ». Le mode d'actions mécaniques exercées pendant le broyage présente donc une grosse importance; il conditionne la possibilité de conférer à une substance une *activité chimique potentielle*, liée aux perturbations du réseau, utilisable soit à accélérer, comme dans le cas étudié, la cinétique d'une transformation polymorphique, soit à augmenter une aptitude réactionnelle; il est probable que, dans certains cas, des applications industrielles pourraient être envisagées.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) Y. Tekiz et C. Legrand, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1507.
(2) Y. Tekiz et C. Legrand, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1247.
(3) Y. Tekiz et C. Legrand, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2235.
(4) T. Kubo, M. Kato, Y. Mitarai, J. Takahashi et K. Ohkura, *J. Chem. Soc. Jap. Industr. Chem. Sec.*, 66, n° 3, 1963.
(5) P. Draignaud, *Bull. Soc. franç. Céram.*, n° 44, juillet-septembre 1959, p. 71-87.
(6) C. Legrand et J. Nicolas, *Trans. of the VIIth Internat. Ceramic Congress*, London, 1960, p. 261-274.
(7) Y. Tekiz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1602.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.,*
1, place A. Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques propriétés des composés d'addition* : $CuCl_2$, CH_3OH *et* $CuCl_2$, $2CH_3OH$. Note (*) de M. **Jacques Jean Pierre Martin** [1] transmise par M. Paul Pascal.

La solubilité du chlorure cuivrique dans le méthanol a été déterminée. Les tensions de dissociation des solvates obtenus ont été mesurées et ont permis le calcul des principales fonctions thermodynamiques.

Solubilité. — La solubilité du chlorure cuivrique dans le méthanol anhydre a été déterminée entre les températures de —18 et + 54,5°C.

Le chlorure cuivrique utilisé était pur à 99,98 % en pourcentage pondéral. Ce sel étant hygroscopique (il forme un hydrate à 2 mol d'eau) était desséché à l'étude à 150°C.

Le méthanol était purifié sur magnésium et distillé sous atmosphère d'azote. Le produit final obtenu contient moins de 0,01 % d'eau controlée par la méthode de Fischer.

Les méthodes employées pour la détermination de la solubilité nous ont donné des résultats concordants, que ce soit par analyse thermique ou par la méthode d'équilibre. Les mesures ont été faites dans une boîte à gants; nous pouvions ainsi travailler en milieu anhydre et les risques d'évaporation du solvant étaient limités du fait de la saturation de l'enceinte en méthanol.

Les résultats sont portés dans le tableau suivant où la solubilité est exprimée en grammes de sel pour 100 g de solvant.

t (°C).	Solubilité.	*t* (°C).	Solubilité.
—18	44,1	12,2	55,2
—15,3	45,0	15,2	56,7
—12,4	45,9	21,8	60,4
— 8,4	46,6	26,6	63,0
— 4,8	47,9	29,2	63,8
— 1,6	49,6	33,2	64,6
+ 1,6	51,1	39,0	66,0
4,8	51,8	46,5	67,8
8,0	53,2	54,5	70,5

Le chlorure cuivrique forme avec le méthanol deux composés d'addition respectivement à 1 et 2 mol de méthanol. La courbe de solubilité ainsi qu'une caractérisation structurale faite à partir des cristaux permet de préciser la température de transition qui se situe à 25,8°C. Le solvate à 2 mol de méthanol possède un point de fusion non congruente auquel correspond un liquide dont la composition est de 63 g de sel pour 100 grammes de méthanol. Sa décomposition donne le solvate à 1 mol de méthanol dont l'existence n'avait pas été signalée par Étard [2] et Llyod et coll. [3].

Étude aux rayons X. — Les diagrammes Debye et Scherrer des solvates ont été établis en prenant les précautions indispensables pour assurer la conservation des produits. En effet, exposés à l'air, ces solvates se

dégradent rapidement en perdant le méthanol pour donner le chlorure cuivrique dihydraté.

Les raies caractéristiques de chacun des solvates sont les suivantes :

— Pour $CuCl_2$, CH_3OH :

d_{hkl} (Å)	7,06	3,13	2,433
$\frac{I}{I_0}$	100	86	44

— Pour $CuCl_2$, $2CH_3OH$:

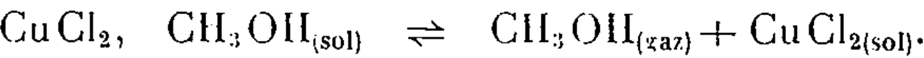
d_{hkl} (Å)	5,48	3,32	2,829
$\frac{I}{I_0}$	100	87	33

Tension de dissociation. — Les composés se dissocient suivant les réactions



$$CuCl_2,\ 2CH_3OH_{(sol)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(gaz)} + CuCl_2,\ CH_3OH_{(sol)}$$

et



$$CuCl_2,\ CH_3OH_{(sol)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(gaz)} + CuCl_{2(sol)}.$$

La mesure des tensions de dissociation de ces solvates a été effectuée par une méthode statique. Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux suivants. La pression P est exprimée en millimètres de mercure après avoir tenu compte de la variation de densité du mercure en fonction de la température.

— $CuCl_2$, CH_3OH :

t (°C).	P (mm).	*t* (°C).	P (mm).
9,4	12,67	45,1	30,35
10,1	12,67	50,1	40,14
15,05	13,18	55,0	51,98
20,0	13,95	59,8	66,77
25,0	15,13	65,15	105,75
30,1	17,43	70,0	143,17
35,1	20,10	75,05	188,03
40,1	24,26		

— $CuCl_2$, $2CH_3OH$:

t (°C).	P (mm).	*t* (°C).	P (mm).
0,2	17,56	19,0	67,63
3,8	24,51	21,3	77,26
4,8	25,50	23,1	85,67
7,7	30,80	24,2	90,20
10,7	37,89	25,2	96,87
15,0	51,30	25,4	97,56
15,4	51,80	25,8	100,36

La variation d'enthalpie correspondant à la réaction de décomposition de $CuCl_2$, CH_3OH n'est pas constante dans l'intervalle de température

considéré. En effet, si l'on porte le logarithme de la pression en fonction de la température absolue, on obtient l'équation :

$$\mathrm{Log}_{10}\,P_{(mm)} = -390{,}751 + \frac{16\,689}{T} + 135{,}7717\,\mathrm{Log}_{10}\,T.$$

Par contre, la variation d'enthalpie correspondant à la réaction de décomposition de $CuCl_2$, $2\,CH_3OH$ est constante car si l'on porte le logarithme de la pression en fonction de l'inverse de la température, on obtient une droite d'équation :

$$\mathrm{Log}_{10}\,P_{(mm)} = 9{,}869 - \frac{2\,351{,}86}{T}.$$

Fonctions thermodynamiques. — Les mesures de tension de dissociation ont permis le calcul des variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie mises en jeu au cours des réactions de dissociation des solvates. Nous avons pu déterminer ainsi les variations d'énergie libre ΔG_f^0, d'enthalpie ΔH_f^0 et d'entropie ΔS_f^0 standards de formation des solvates à 25°C.

Les calculs ont été conduits en employant l'état standard suivant :

— Pour les solides : état stable du solide sous une pression de 1 atm à la température de 25°C.

— Pour le méthanol : méthanol gazeux à la pression de 1 atm et à la température de 25°C.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant :

— $CuCl_2$, CH_3OH :

$$\Delta G_f^0 = -\ 72{,}4\ \text{kcal/mole},$$
$$\Delta H_f^0 = -\ 93{,}42\ \text{kcal/mole},$$
$$\Delta S_f^0 = -\ 70{,}56\ \text{cal/deg/mole}.$$

— $CuCl_2$, $2\,CH_3OH$:

$$\Delta G_f^0 = -112{,}3\ \text{kcal/mole},$$
$$\Delta H_f^0 = -152{,}26\ \text{kcal/mole},$$
$$\Delta S_f^0 = -134{,}05\ \text{cal/deg/mole}.$$

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) M. Henry Brusset a efficacement conseillé l'auteur.

(2) Étard, *Ann. Chim. Phys.*, (7), 2, 1894, p. 503.

(3) E. Llyod, C. B. Brown, D. Glynwyn, R. Bonnel et W. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 658.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de quelques oxydes mixtes de formule générale* $[Fe_{2x}^{+3}Fe_{2-x}^{+2}Ti_{1-x}^{+4}]O_4$; *contrôle des phases obtenues aux rayons X.* Note (*) de MM. **Jalil Ghorbanian** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

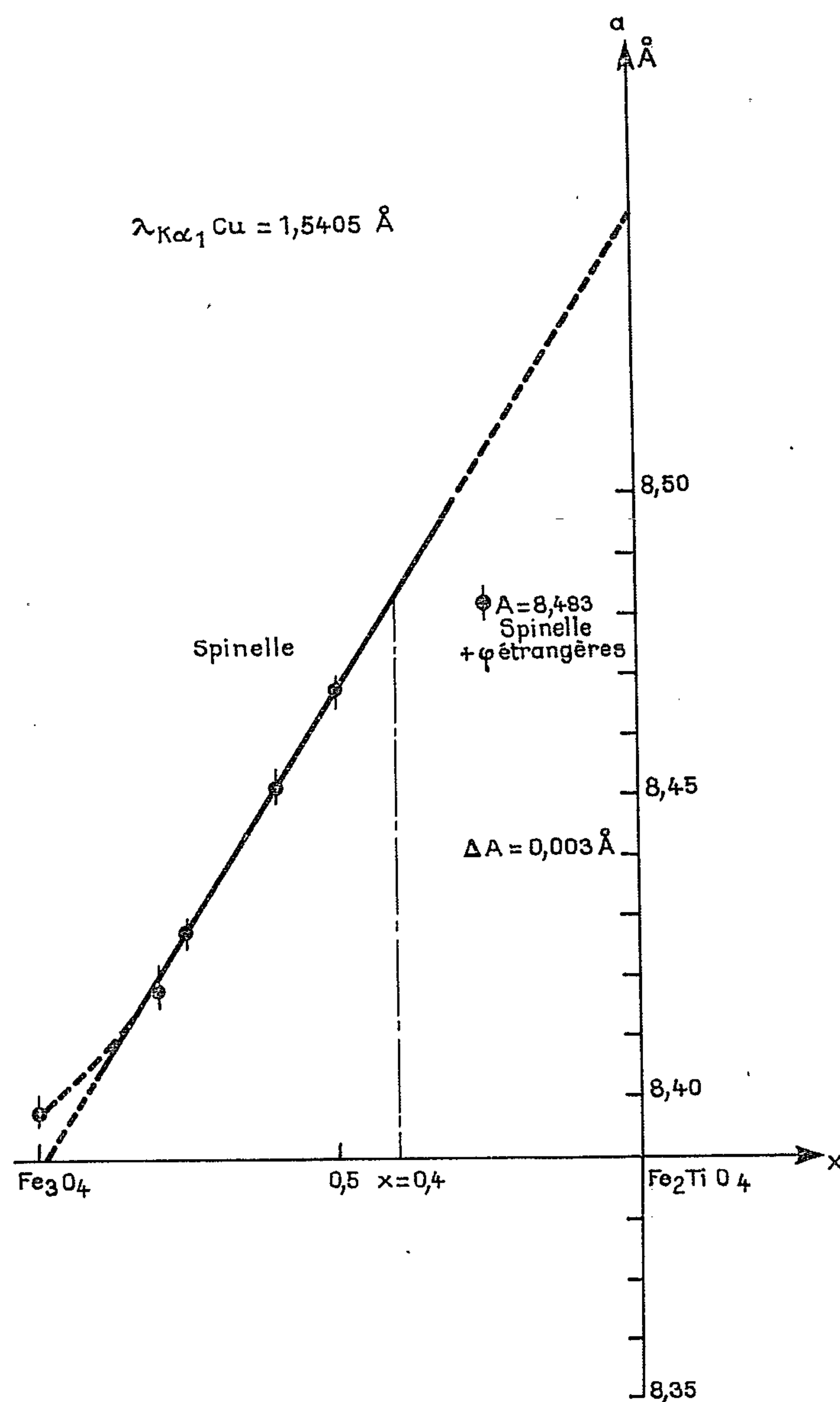
Dans cette Note on indique deux modes de préparation des titano magnétites ainsi que la valeur des paramètres cristallins.

Dans le but d'interpréter les propriétés magnétiques de roches naturelles riches en titanomagnétites, nous avons entrepris la préparation de quelques oxydes mixtes de formule générale $[Fe_{2x}^{+3}Fe_{2-x}^{+2}Ti_{1-x}^{+4}]O_4$ pour en étudier les propriétés dans des conditions bien définies.

Deux méthodes de préparation ont été utilisées pour montrer que les propriétés des produits obtenus ne dépendaient pas du processus d'élaboration; nous décrirons succinctement ces deux méthodes. La première consiste en une synthèse directe à partir d'un mélange d'oxyde ferrique, de fer et de bioxyde de titane. Elle est basée sur la réaction $Fe_2O_3 + Fe \rightarrow 3FeO$, ce qui permet de former directement le protoxyde de fer (FeO) au sein même du mélange. Les différents composés sont exactement pesés et mélangés en proportion calculée de manière à obtenir différentes solution solides $[Fe_{2x}^{+3}Fe_{2-x}^{+2}Ti_{1-x}^{+4}]O_4$ avec $x = 0{,}75$, $0{,}50$ et $0{,}25$. Les produits soigneusement broyés au mortier d'agate sont comprimés sous forme de pastilles, au moyen d'une presse hydraulique sous une pression de 10 t/cm^2. Les pastilles obtenues sont placées dans des nacelles de platine et mises dans un tube laboratoire dans lequel règne un vide primaire (10^{-2} mm de mercure). L'ensemble est alors porté dans un four électrique à une température de $1100° \pm 20°C$ pendant 3 jours. Après ce premier recuit les produits sont broyés à nouveau, finement, au mortier d'agate, puis repastillés et recuits sous vide pendant une durée de 2 jours. A la fin de ce dernier recuit les composés obtenus sont trempés à l'eau et sous vide.

La seconde méthode consiste à préparer séparément de la magnétite (Fe_3O_4) et de l'orthotitanate de fer ou ulvospinelle (Fe_2TiO_4). Les produits ainsi obtenus sont alors mélangés en quantité calculée de manière à réaliser une série de solutions solides ($x = 0{,}8$, $0{,}6$, $0{,}4$ et $0{,}2$). Les recuits ont été menés de la même manière que pour la première méthode de préparation. Il faut cependant signaler que si la magnétite a pu être préparée très pure (les rayons X ne révélaient que la présence de la phase spinelle), il n'en a pas été de même pour l'orthotitanate de fer. En effet étant donnée la quantité importante de Fe_2TiO_4 nécessaire aux préparations des solutions solides, il n'a pas été possible de réaliser dans des délais raisonnables

la formation complète de cet oxyde mixte; cependant ce fait n'est pas gênant car le contrôle aux rayons X des solutions solides préparées n'a pas révélé l'existence de phases étrangères. Il est probable que Fe_2TiO_4 n'a la structure spinelle stable qu'à haute température; mais une trempe



Courbe 1.

très rapide est impossible à réaliser sur une quantité de l'ordre de 20 g. Cette remarque suggère d'ailleurs que la magnétite constitue un élément stabilisant des solutions solides intermédiaires.

Le contrôle des produits finaux aux rayons X a conduit aux résultats résumés dans le tableau I où a est la dimension de la maille cristalline, et sur la courbe 1, donnant a en fonction de x.

TABLEAU I.

x.	a (Å).	Remarques.	Phases présentes.
1........	$8,398 \pm 0,003$	Synthèse directe	Spinelle
0,8......	8,419 »	Méthode 2	»
0,75.....	8,426 »	» 1	»
0,60.....	8,452 »	» 2	»
0,50.....	8,467 »	» 1	»
0,25.....	8,483 »	» 1	Spinelle + phases étrangères

En conclusion nous pouvons dire que :

1. Le processus d'élaboration n'influe pas sur les résultats obtenus aux rayons X, puisqu'on n'observe pas de discontinuité dans les résultats;

2. Pour $1 \leq x \leq 0,5$ on n'observe qu'une phase unique sans phases étrangères;

3. Au-delà d'une phase définie par x voisin de 0,4 dont le paramètre serait de ($8,483 \pm 0,003$ Å), semblent exister avec elle des phases étrangères.

Ce qui résulte de ce travail est que les caractères des phases spinelles obtenues ne dépendaient pas de la méthode de préparation; il faut cependant souligner que la phase limite $x \simeq 0,4$, a été obtenue dans les conditions de préparation indiquées précédemment et qu'il se peut que des recuits plus prolongés ou des trempes plus rapides puissent la modifier. Des résultats complémentaires concernant ces préparations et d'autres mesures, magnétiques principalement, seront publiés ultérieurement par l'un de nous.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(*Laboratoire de magnétisme de l'Institut de Physique du Globe, 4, avenue de Neptune, Saint-Maur-des-Fossés* et *Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences d'Orsay, 2e Cycle, Bâtiment* 465.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude infrarouge de l'ion MnO_4^{3-}. Comparaison avec d'autres ions tétraédriques.* Note (*) de MM. **Jacques E. Guerchais, Maurice J. Leroy** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre infrarouge des ions MnO_4^{3-}, CrO_4^{3-} dans les cristaux confirme leur structure tétraédrique identique à celle des ions VO_4^{3-} et PO_4^{3-}. On constate une perturbation plus grande dans le cas des sels de baryum pour CrO_4^{3-} et MnO_4^{3-} que pour PO_4^{3-} et VO_4^{3-}. Pour les ions tétraédriques CrO_4^{2-}, CrO_4^{3-} et MnO_4^-, MnO_4^{2-}, MnO_4^{3-} le niveau d'énergie de la vibration de valence ν_3 s'abaisse quand le degré d'oxydation décroît.

L'appareillage (prisme de KBr, 4 000-400 cm^{-1}) et les techniques employés sont classiques : suspension dans le nujol, pastilles au KBr (aucune interaction avec nos sels n'a été constatée).

$Ba_3(CrO_4)_2$, $Ba_3(MnO_4)_2$, Li_3CrO_4, Li_3MnO_4 ont été préparés suivant la méthode de W. Klemm et R. Scholder [(1), (7), (8)]; pour les autres produits nous avons utilisé les méthodes classiques de préparation.

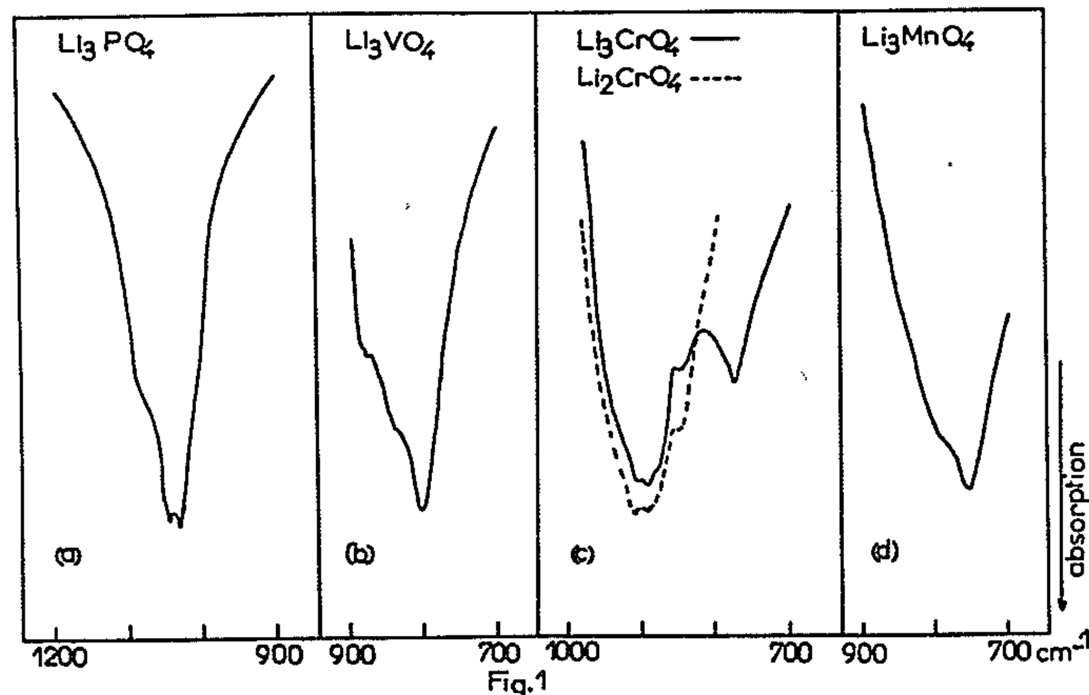


Fig. 1

La structure des composés $M_3^I X^V O_4$ a été étudiée par la mesure du moment magnétique (1), et par la diffraction des rayons X (2). De nouveaux renseignements ont été apportés ces dernières années sur ces sels par l'étude des transitions électroniques. C'est ainsi que les transitions $A_1 \to T_2 (e \to t_1$ et $t_1 \to t_2)$ ont été observées [(3) à (6)] pour les ions MnO_4^-, CrO_4^{2-}, VO_4^{3-}. A. Carrington et D.S. Schonland (3) ont décelé les transitions $^2E \to {}^2T_2$ $(t_2 \to e)$, $^2E \to {}^2T_1$ $(e \to t_1$ et $t_1 \to t_2)$ avec l'ion MnO_4^{2-}. Ils trouvent les transitions $^3A_2 \to {}^3T_1$ avec l'ion MnO_4^{3-} mais les transitions *d-d* sont trop faibles pour être visibles.

Cependant si les niveaux d'énergie électronique sont difficiles à observer dans le cas de l'ion MnO_4^{3-}, il nous a paru possible de confirmer la structure tétraédrique et d'apporter des renseignements sur les niveaux d'énergie vibrationnelle de cet ion au moyen de la spectrométrie infrarouge.

Dans une première partie les manganates V de lithium et de baryum sont étudiés et comparés à d'autres sels.

Dans une deuxième partie nous comparons les manganates VII, VI, V de structure tétraédrique.

1. *a. Manganate V de lithium.* — En 1963, R. Scholder et H. Schwartz [7] ont montré que les sels Li_3VO_4, Li_3CrO_4, Li_3MnO_4 possédaient des clichés de poudre de diffraction des rayons X très voisins; nos expériences le confirment. Nous avons indexé les clichés de poudre de Li_3CrO_4 et de Li_3MnO_4 dans le système orthorhombique. Nos résultats sont conformes

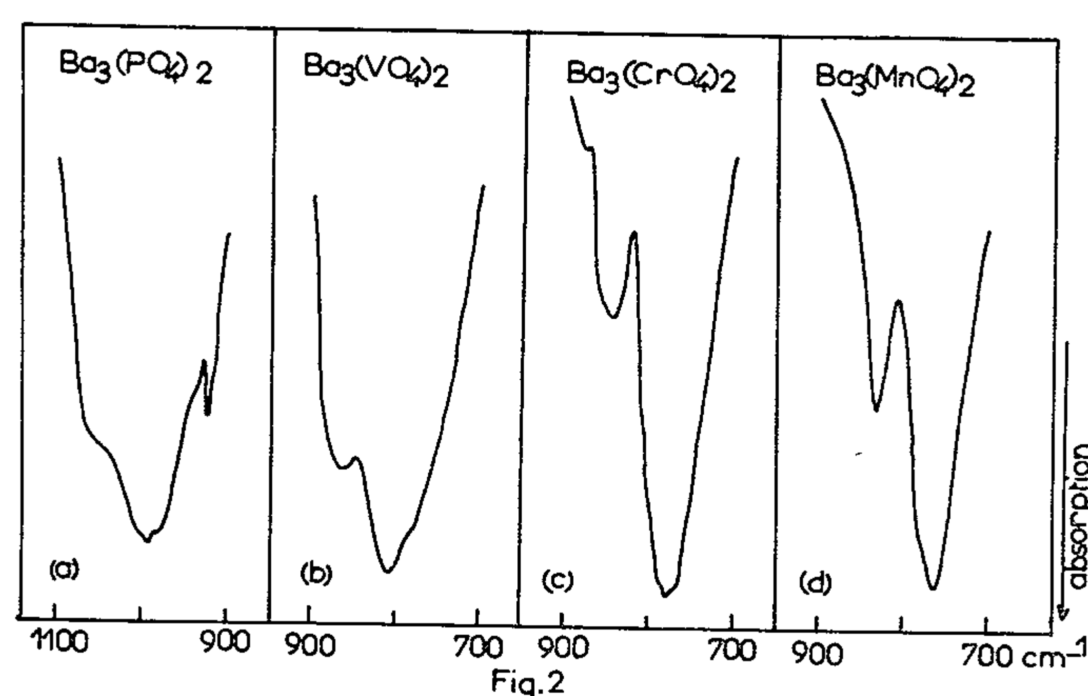


Fig. 2

à ceux de F. Zambonini et F. Laves [9] et J. Blasse [10] qui ont indexé en particulier Li_3PO_4 et Li_3VO_4.

	a.	*b.*	*c.*
Li_3CrO_4	6,41	10,88	4,89
Li_3MnO_4	6,31	10,88	4,92
Li_3VO_4	6.40	10,90	4,97
Li_3PO_4	6,07	10,26	4,86

Les paramètres ont été affinés [11] à l'aide d'une machine électronique Bull l'ET. La figure 1 représente la bande d'absorption infrarouge correspondant à la vibration ν_3 des sels cités.

Cette bande est large et dissymétrique : Li_3MnO_4 : 761,782 (ép.) cm^{-1} (ép. : épaulement); Li_3CrO_4 : 675 cm^{-1}; Li_3VO_4 : 806 cm^{-1}; 880 (ép.) cm^{-1}; Li_3PO_4 : 1046, 1053 cm^{-1}. Sur le spectre du chromate V (*fig.* 1, *c*) on observe la présence de chromate VI dont le spectre est représenté en pointillés. La bande due au chromate V, facilement oxydable, disparaît avec le temps, pendant la prise du spectre.

Le groupe spatial probable du phosphate de lithium est D_{2h}^{16} [9]. La cessation de la dégénérescence prouvée par la dissymétrie de la bande s'accorderait bien avec une position *m* de Wyckoff pour l'élément de valence V. Il faut rapprocher ces résultats de ceux des sulfates alcalins orthorhombiques dont les spectres montrent une cessation de dégénérescence faible [12].

b. Manganate V de baryum. — Le manganate de baryum peut être comparé aux phosphate, vanadate et chromate de baryum. W. Zachariasen [2] a montré que le phosphate cristallisait dans le système rhomboédrique avec un groupe spatial $R\bar{3}m$, le groupe de site de l'anion est C_{3v}. R. Scholder et W. Klemm [8] ont montré que ces sels formaient des cristaux mixtes. Nous devons trouver à la place d'une bande dont la vibration est du type F_2, deux bandes principales dont les types de vibration sont A_1 et E. Ce point de vue est vérifié expérimentalement (*fig.* 2).

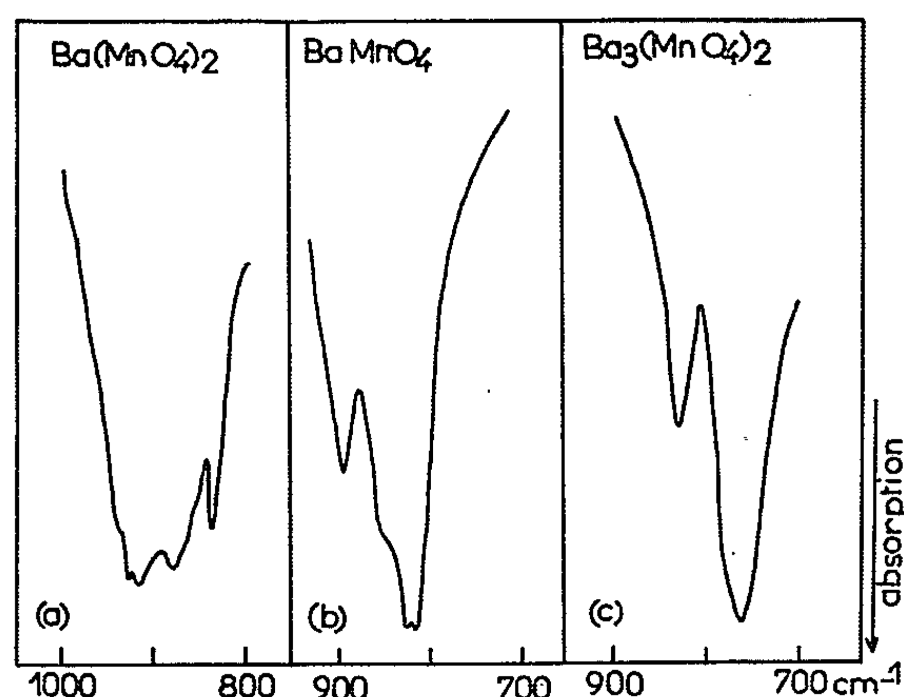


Fig. 3

Le tableau suivant donne les résultats observés pour $\bar{\nu}_3$ en cm^{-1} :

$Ba_3(PO_4)_2$	1000	1051 (ép.)
$Ba_3(VO_4)_2$	809	862
$Ba_3(CrO_4)_2$	773	847
$Ba_3(MnO_4)_2$	758	828

Nous constatons que l'écart en cm^{-1}, entre ces deux bandes augmente du phosphate au chromate, et, est à peu près identique pour le chromate et le manganate. Nous avons déjà remarqué [[12], [13]] que la perturbation était plus forte dans le cas du sulfate de baryum que dans celui de potassium, sels dans lesquels l'ion est situé dans un site analogue.

Nous constatons donc dans cette étude, le même phénomène pour un cation identique et un anion différent. L'éclatement de ν_3 confirme la structure tétraédrique déformée dans le cristal. Pour le phosphate de baryum (*fig.* 2*a*) on observe une bande à 925 cm^{-1} (ν_1, ou ν_3 du phosphate dibasique). Le niveau d'énergie moyen de l'ion XO_4^{3-} est du même ordre de grandeur pour les sels de baryum ou de lithium.

2. Étude comparative des manganates de baryum de degrés d'oxydation VII, VI et V. — Nous pouvons obtenir un ordre de grandeur du niveau d'énergie moyen bien que les trois manganates ne possèdent pas le même groupe spatial. Il faut comparer l'ensemble ν_3 du manganate V à celui des manganates VI et VII. $BaMnO_4$ cristallise dans le système ortho-

rhombique (groupe spatial D_{2h}^{16}) le groupe de site de l'ion est C_s. Les bandes du type 2 A' et A'' de ν_3 se situent à 896, 846 et 826 cm⁻¹; celle à 816 cm⁻¹ peut être attribuée à ν_1 (A'). Soulignons l'analogie de ce spectre avec celui de $BaCrO_4$ et $BaSO_4$ [(13), (14)]. La structure du manganate VII a été déterminée par A. Hardy, C. Piekarski et P. Hagenmuller (15) : il est orthorhombique et appartient au groupe spatial D_{2h}^{21}, le site de l'ion est C_2; on doit observer trois bandes (A + 2B) pour ν_3 et une (A) pour ν_1.

Expérimentalement on observe des bandes à 928, 920 et 882 cm^{-1} attribuables à l'ensemble ν_3 et à 841 cm^{-1} pour ν_1. On constate que le niveau d'énergie moyen du manganèse dans un entourage tétraédrique d'oxygène s'abaisse quand le degré d'oxydation diminue : 905 cm^{-1} (degré VII), 855 cm^{-1} (VI), 792 cm^{-1} (V), de même pour le chrome 910 cm^{-1} (VI), 815 cm^{-1} (V). Ceci correspond à une diminution de la valeur de la constante de force relative à la vibration de valence.

Certains auteurs [(16), (17), (18)], ont montré que le nombre d'onde de vibration de valence est plus élevé dans le cas de coordination 4 que dans le cas d'une coordination 6. Dans ce travail on observe une variation de fréquence suivant le degré d'oxydation pour une même coordination 4.

En conclusion, au moyen des spectres, la spectrométrie infrarouge est en bon accord avec une structure tétraédrique perturbée pour le manganèse V et pour le chrome V, elle permet de plus d'étudier l'influence de l'environnement du tétraèdre $(XO_4)^{n-}$ sur les vibrations fondamentales. Le principal intérêt de cette étude réside dans les renseignements complémentaires apportés à l'étude fondamentale de R. Scholder et de ses collaborateurs, au moyen des spectres infrarouges.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

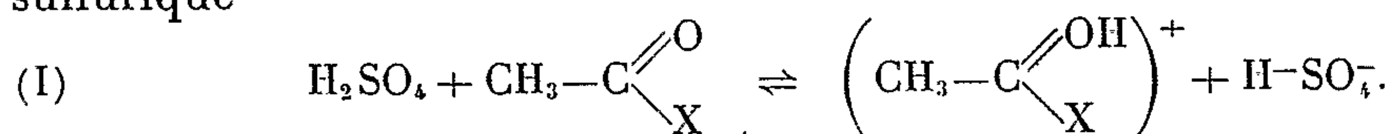
(1) W. Klemm, *Angew. Chem.*, 66, 1954, p. 469.
(2) W. H. Zachariasen, *Acta Crist.*, 1, 1948, p. 263.
(3) A. Carrington et D. S. Schonland, *Mol. Phys.*, 3, 1960, p. 331.
(4) A. Carrington, D. S. Ingram, K. A. Lott, D. S. Schonland et M. C. R. Symons, *Proc. Roy. Soc.*, A, 254, 1960, p. 101.
(5) C. J. Ballhausen et A. D. Liehr, *J. Mol. Spectros.*, 2, 1958, p. 342.
(6) A. Carrington et M. C. R. Symons, *J. Chem., Soc.*, 1960, p. 889.
(7) R. Scholder et H. Schwartz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 326, 1963, p. 1.
(8) R. Scholder et W. Klemm, *Angew. Chem.*, 66, 1954, p. 461.
(9) F. Zambonini et F. Laves, *Z. Kristallogr.*, 83, 1932, p. 26.
(10) G. Blasse, *Z. anorg. allgem. Chem.* 331, 1964, p. 44.
(11) D. Granjean, J. P. Wendling, R. Strosser et R. Weiss, *Bull. Soc. franç. Minér.-Cryst.*, 86, 1963, p. 424 et 87, 1964, p. 87.
(12) J. E. Guerchais, A. Haumesser et R. Rohmer, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5571.
(13) P. Tarte et G. Nizet, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 503.
(14) J. E. Guerchais, A. Haumesser et R. Rohmer, Travaux non publiés.
(15) A. Hardy, C. Piekarski et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2579.
(16) P. Tarte et R. Collonges, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 135.
(17) J. P. Labbé, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1822.
(18) T. Dupuis et V. Lorenzelli, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4585.

(*Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie minérale, ENSCS, Faculté des Sciences Esplanade, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et réactivité des solutions de chlorure de benzoyle et d'acide sulfurique.* Note (*) de MM. **Robert Corriu**, **Camille Coste** et **Guy Dabosi**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la structure des solutions de chlorure de benzoyle et d'acide sulfurique, permet de mettre en évidence un produit d'addition. Ces solutions se révèlent susceptibles de sulfoner le noyau aromatique, mais également de le benzoyler. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans l'acétylation et la sulfonation de composés aromatiques, par le sytème $CH_3—COX—H_2SO_4$ (1) permet de penser que dans les deux cas, il existe un équilibre entre un composé d'addition et les ions halogéno-acyloxonium.

Dans un travail précédent (2) nous avons montré que l'équilibre (I) représentait la structure des solutions d'halogénures d'acétyle et d'acide sulfurique



$$\text{(I)} \qquad H_2SO_4 + CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow X\end{matrix} \rightleftharpoons \left(CH_3-C\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow X\end{matrix}\right)^+ + H-SO_4^-.$$

Nous avons également étudié la réactivité de ces solutions vis-à-vis des composés aromatiques et nous avons mis en évidence deux réactions concurrentes (1) : une réaction d'acétylation et une réaction de sulfonation. Il est possible de penser que la réaction de sulfonation est due, soit à l'acide sulfurique en équilibre avec les ions sulfate acide, soit à l'action d'une autre espèce existant dans le milieu.

Nous avons donc effectué une étude comparative de la sulfonation du noyau aromatique par les systèmes $CH_3COX—H_2SO_4$ d'une part, et par l'acide sulfurique anhydre d'autre part. Le tableau I représente les quantités d'acide *p*-méthoxybenzène-sulfonique isolées respectivement dans les réactions de H_2SO_4 seul, $H_2SO_4—CH_3COX$ et $H_2SO_4—CH_3COOH$ sur l'anisol.

TABLEAU I.

Nombre de moles d'acide sulfonique obtenues.

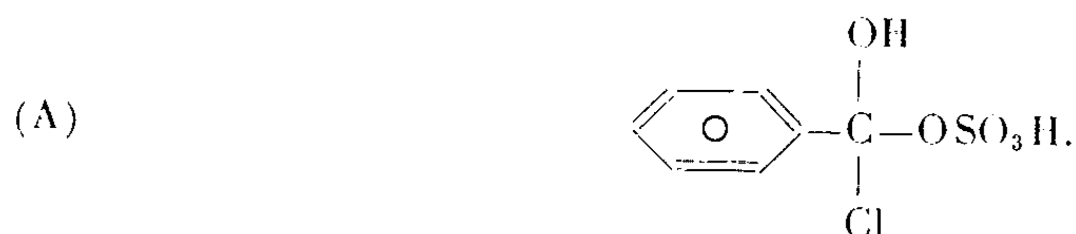
	Réaction avec				
H_2SO_4 (moles).	H_2SO_4 seul.	H_2SO_4 + CH_3COF.	H_2SO_4 + CH_3COCl.	H_2SO_4 + CH_3COBr.	H_2SO_4 + CH_3COOH.
0,02	0,0031	0,0050	0,0191	0,0043	0,0017
0,05	0,0165	0,0190	0,0480	0,0110	0,0051
0,10	0,0413	0,0486	0,0993	0,0150	0,023
0,15	0,0765	0,0929	0,1420	0,0190	0,072

$C_6H_5OCH_3 = 0,25$ M, $T = 25°C$, $C_6H_5OCH_3 = 0,25$ M, $CH_3COX = 0,33$ M, $C_6H_5OCH_3 = 0,25$ M, $CH_3COOH = 0,33$ M.

Les systèmes $CH_3COX—H_2SO_4$ sont donc des agents de sulfonation plus efficaces que H_2SO_4 anhydre. Le tableau I montre en outre, que l'addition de CH_3COOH, susceptible comme les halogénures d'acétyle de donner un équilibre acidobasique avec l'acide sulfurique, provoque une nette diminution du rendement de la sulfonation. Ceci semble montrer

que les ions halogéno-acétyloxonium se trouvent en équilibre avec une autre espèce capable de provoquer une sulfonation efficace du noyau aromatique.

Le problème à résoudre est par conséquent la détermination de cette espèce. Dans ce but, nous avons étudié le système $C_6H_5COX—H_2SO_4$, car l'addition en proportions équimoléculaires de H_2SO_4 et de C_6H_5COCl donne naissance à un produit cristallisé, auquel Elliott et coll. ([3]), après dosage des différents éléments, ont attribué la structure

(A) 

Nous avons considéré le spectre Raman de ce produit à l'état fondu (F 52°C), ceci nous a permis de confirmer l'existence de la structure (A). La disparition de toutes les fréquences de vibration de H_2SO_4 (390-410, 540, 917 et 1140 cm^{-1}) ([4]) et de SO_4H^- (390-410, 580, 903 et 1050 cm^{-1}) ([4]), permet d'éliminer sans ambiguïté un équilibre acidobasique, semblable à celui des halogénures d'acétyle [équation (1)]. Les vibrations propres au noyau aromatique : 616, 1007, 1027, 1185, 1205, 1540, 1600 et 3060 cm^{-1} ne subissent aucune modification entre le spectre de C_6H_5COCl pur et le spectre du produit d'addition. Ce fait permet de penser que le produit d'addition ne comporte aucune substitution sur le cycle. Le spectre Raman apporte enfin des arguments en faveur de la structure (A). Disparition de la raie 1774 cm^{-1} relative à la vibration du groupement C=O et de la raie 1730 cm^{-1} due à une résonance de Fermi entre cette fréquence et l'harmonique correspondant à $2\nu_{C-Cl}$ ([5]); apparition de raies à 520, 558 et 1310 cm^{-1} caractéristiques du groupement $—HSO_3$ (vibrations de déformation et d'allongement de la liaison (S—O) apparition d'une raie à 802 cm^{-1}, région où apparaissent les fréquences d'allongement des liaisons C—S ou C—O des acides sulfoniques ou des sulfates organiques [([6]), ([7]), ([8])]. Notons qu'aucune donnée du spectre ne permet de montrer qu'un tel produit soit plus ou moins dissocié.

Il devient alors très intéressant de comparer la réactivité des systèmes $C_6H_5COX—H_2SO_4$, à celle des systèmes $CH_3COX—H_2SO_4$ vis-à-vis du noyau aromatique. On peut constater tout d'abord, que les systèmes $C_6H_5COX—H_2SO_4$ provoquent non seulement la sulfonation des composés aromatiques, mais aussi leur benzoylation. On observe ensuite que les réactions de sulfonation et d'acylation ont le même ordre de grandeur dans les deux cas. De plus, les caractéristiques de la benzoylation par les systèmes $C_6H_5COX—H_2SO_4$ sont identiques à celles de l'acétylation par les systèmes $CH_3COX—H_2SO_4$ ([1]) : même séquence de réactivité $RCOF > RCOCl > RCOBr$; même sélectivité par rapport au substrat aromatique; temps de demi-réaction analogue; augmentation du rendement

avec la quantité d'acide sulfurique utilisée. Enfin, les résultats des réactions de sulfonation par les deux systèmes sont également en tous points comparables. Les rendements varient de la même manière suivant la nature de l'halogène, et les temps de demi-réaction sont égaux.

TABLEAU II.

Temps (mn).	Mole cétone. C_6H_5COF.	C_6H_5COCl.	C_6H_5COBr.
2	0,0069	0,00066	0,00038
5	0,0072	0,00068	0,00040
10	0,0077	0,00071	0,00041
15	0,0079	0,00077	0,00041

$C_6H_5COX = 0,33$ M, $H_2SO_4 = 0,07$ M,
$C_6H_5OCH_3 = 0,25$ M, T = 25°C.

TABLEAU III.

H_2SO_4.	Mole cétone. C_6H_5COF.	C_6H_5COCl.	C_6H_5COBr.
0,02	0,0020	0,00018	0,00014
0,05	0,0046	0,00055	0,00038
0,10	0,0107	0,00173	0,00059
0,15	0,0115	0,00206	0,00053

$C_6H_5COX = 0,33$ M, T = 25°C,
$C_6H_5COCH_3 = 0,25$ M, Temps = 30 mn.

TABLEAU IV.

ArH.	Mole cétone, C_6H_5COCl.
$C_6H_5OCH_3$	0,0008
Mésityl	0,0024
m-xyl	0,0004
C_6H_6	0,0000

$C_6H_5COX = 0,33$ M, $H_2SO_4 = 0,07$ M
ArH = 0,25 M, Temps = 30 mn.

TABLEAU V.

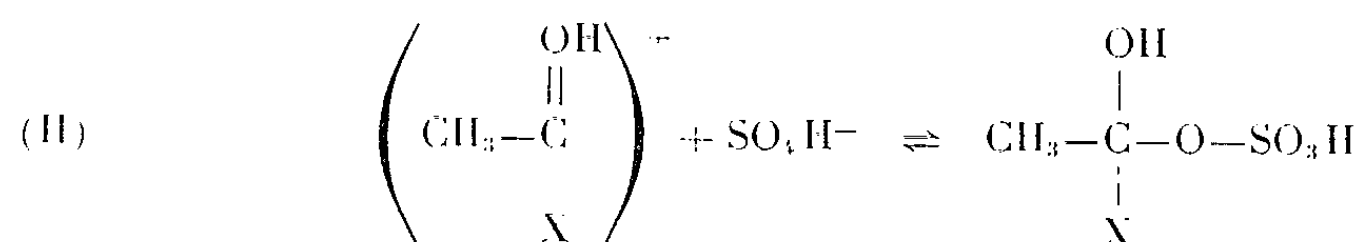
Acide p-méthoxybenzène-sulfonique.

Temps (mn).	C_6H_5COF.	C_6H_5COCl.	C_6H_5COBr.	CH_3COF.	CH_3COCl.	CH_3COBr.
3	0,045	0,0640	0,0370	0,0360	0,0580	0,0140
6	0,052	0,0650	0,0376	0,0375	0,0640	0,0145
11	0,058	0,0656	0,0385	0,0380	0,0680	0,0150
16	0,060	0,0658	0,0385	0,0380	0,0690	0,0150

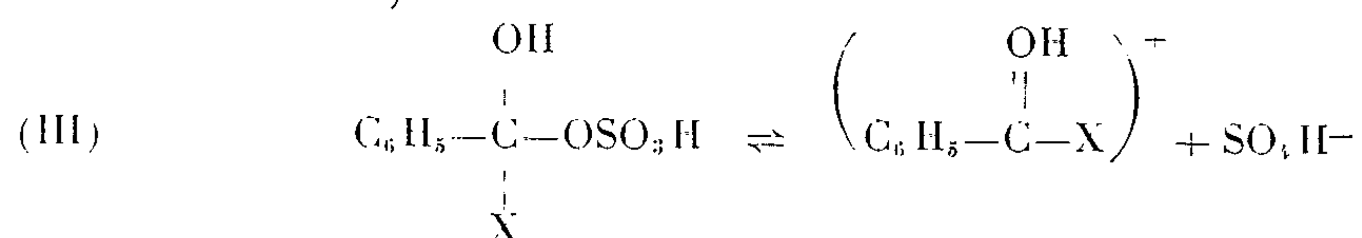
$H_2SO_4 = 0,07$ M, RCOX = 0,33 M, $C_6H_5OCH_3 = 0,25$ M.

Ainsi, les deux types de systèmes ont un comportement similaire vis-à-vis du noyau aromatique : ils sont tous deux susceptibles d'acyler et de sulfoner le noyau aromatique de manière analogue. Le produit d'addition (A) est certainement l'espèce responsable de la sulfonation dans la réaction des systèmes $C_6H_5COX—H_2SO_4$ sur le noyau aromatique (on note

en particulier la précipitation d'acide benzoïque au cours des réactions). Le comportement de cette espèce serait comparable à celui d'anhydrides mixtes, tels que l'acide acétyl sulfurique CH_3COOSO_3H, agent de sulfonation du noyau aromatique [9] ou le nitrate d'acétyle $CH_3—CO—O—NO_2$ [10]. Quant aux ions $\left(CH_3—C\begin{smallmatrix}OH\\X\end{smallmatrix}\right)^+$ ils apparaissent [1] comme responsables de l'acétylation du noyau aromatique par les systèmes $CH_3—COX—H_2SO_4$. Cependant, l'existence d'une réaction de sulfonation avec ces systèmes et son parallélisme étroit avec celle provoquée par les produits d'addition du type (A), permet d'avancer l'hypothèse de l'existence d'un équilibre de dissociation



Inversement, nous avons vu que les systèmes $C_6H_5COX—H_2SO_4$ sont capables de benzoyler les composés aromatiques. On peut évidemment penser que le produit d'addition (A) soit responsable à la fois de la sulfonation et de la benzoylation, suivant que la coupure s'effectue entre l'atome d'oxygène et l'atome de soufre, ou bien entre l'atome d'oxygène et l'atome de carbone. Cependant, la benzoylation possède exactement les mêmes caractéristiques que l'acétylation obtenue par l'intermédiaire des ions halogéno-acétyloxonium (I). On peut donc penser que les espèces qui provoquent ces acylations ont des structures analogues. Ceci nous amène à conclure que le produit d'addition (A) doit se trouver partiellement dissocié en ions,



Des travaux sont actuellement en cours pour confirmer ces conclusions et pour étudier la réactivité de chacune des deux espèces.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

[1] R. Corriu, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 821.
[2] A. Casadevall, G. Cauquil et R. Corriu, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 204.
[3] Elliott, Kleist, Wilkins et Webb, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1220.
[4] R. Rao, *J. Ind. Physics*, 1940, p. 359.
[5] C. Garrigou-Lagrange, N. Claverie, J. M. Lebas et M. J. Josien, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 560.
[6] A. Simon et Kriegsmann, *Berichite*, 89, 1956, p. 1718.
[7] D. E. Freemann et N. Hambly, *Austr. J. Chem.*, 10, 1957, p. 227.
[8] A. Casadevall et A. Commeyras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 696.
[9] A. Casadevall et A. Commeyras, Travaux non publiés.
[10] C. K. Ingold, A. Lapworth, E. Rothstein et D. Ward, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1959.

(*Laboratoire de Chimie organique physique,*
Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

GÉOGRAPHIE. — *Les fleuves de sable entre le Maroc et la Mauritanie, et la théorie des barkhanes.* Note (*) de M. **Albert Clos-Arceduc**, présentée par M. Pierre Tardi.

Le but de ce travail est de rendre possible l'utilisation des aspects dunaires vus en photographie aérienne pour l'étude des variations du climat durant l'époque historique. On a pour cela examiné d'abord les vues aériennes du Maroc méridional.

Celles-ci ont montré que, dès Aoreora, le sable sortant de la mer avance vers l'intérieur, dans la direction du Sud, sous forme de barkhanes. Le même phénomène se produit à plus grande échelle près de cap Juby, et, 70 km plus à l'Est, dans les lagunes de Puerto Cansado. De ces deux points partent de véritables fleuves de sable, où les barkhanes sont l'élément transporteur.

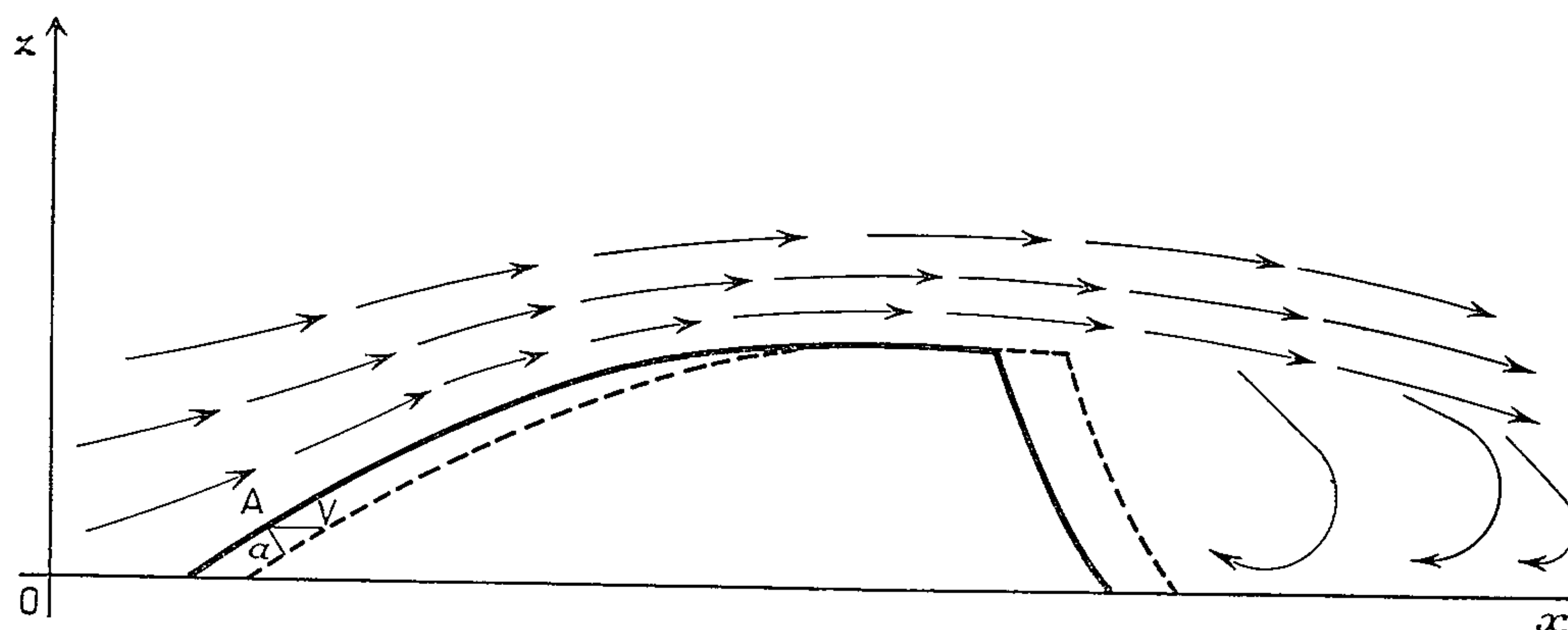


Fig. 1. — Coupe médiane d'une barkhane et circulation de l'air.

Le courant de l'Ouest, dont la « source » est à environ 3 km à l'Est de cap Juby, coule sur 310 km de long vers le Sud-Sud-Est, d'après la carte à 1/1 000 000. Sa largeur va de 2 à 12 km. Sa vitesse moyenne pouvant, d'après quelques mesures faites sur les barkhanes, être estimée à 30 m par an, soit 3 km par siècle, on voit que le sable actuellement parvenu à son extrémité Sud a mis environ 10 000 ans pour y arriver. Les crues et les étiages dont on pourra retrouver trace sur son cours sont donc susceptibles de nous renseigner sur les variations du débit à cap Juby, et par suite du climat, durant toute cette période.

La seule hypothèse indispensable à un calcul est que la vitesse des vents n'a pas changé durant ces dix millénaires. La stabilité de leur direction est prouvée par les traces de l'érosion éolienne.

D'autres courants analogues, partis des baies situées entre 22 et 24° de latitude, aboutissent en s'étalant aux baies du Lévrier, des Pélicans et d'Arguin. Le cheminement du sable s'y fait toujours sous forme de barkhanes. A l'inverse de ce qui se passe au cap Juby, ils semblent, d'après

les cartes, n'être plus alimentés par certaines baies (Cintra), les fleuves du Sahara espagnol d'où venait le sable ayant été taris. On voit la variété des incidences des variations de climat.

Les barkhanes. — L'examen des vues aériennes montre que ces courants de sable sont le plus souvent des processions de barkhanes, isolées ou en groupe. Les calculs de chronologie qui les concernent exigent donc une théorie permettant d'interpoler les vitesses de ces dunes entre un nombre limité de mesures par segment.

L'observation des barkhanes sur les photographies verticales prises à des dates différentes permet de constater que :

1° En terrain plat, une barkhane se déplace vent arrière sans changer de forme.

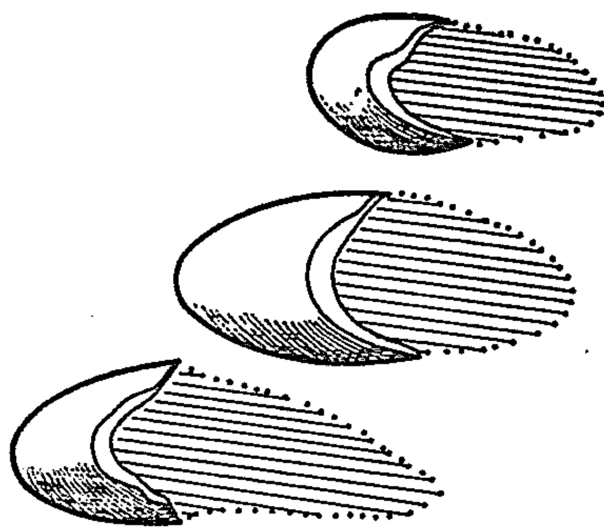


Fig. 2. — Trois barkhanes avec leur sillage de remous balayant le sable en avant d'elles et le ramenant vers la dune. (Calque d'une photographie aérienne.)

2° Le sable que le vent lui enlève sur sa face arrière est repris à l'avant par un système de remous qui le ramène au talus avant de la dune (*voir* photo A.0.408-200, n° 41, mission I. G. N., 1961, ainsi que les figures 1 et 2).

On déduit de la première condition que l'enlèvement de sable en un point quelconque à l'arrière, ou l'apport correspondant en un point avant sont égaux en tout point à v, vitesse apparente de la dune. Cette vitesse est celle d'un profil, celle aussi du centre de gravité, mais elle est faite du mouvement d'une minorité et de l'immobilité de la masse.

De là résulte l'abrasion normale en un point de la section médiane :

$$a = v \sin p,$$

p étant la pente de la tangente à la section.

En un point quelconque où le plan normal à la courbe de niveau fait un dièdre φ avec le plan du vent, elle est $a = v \sin p \cos \varphi$.

La courbe d'abrasion nulle sera donc le lieu des points où la tangente à la courbe de niveau est parallèle au vent. *Cette courbe se déplace à la vitesse v par rapport au terrain et au sable immobile de la dune.*

Calcul de la vitesse de marche. — Nous admettons que le vent, à un instant donné, fournit à toute dune une énergie constante E par section

unité de vent. Étudions ce qui se passe sur une section méridienne de dune, de hauteur h et de largeur unité. L'énergie fournie par unité de temps sera celle nécessaire à une progression égale à v (vitesse). Elle comprend deux termes :

1° Montée de la masse dvh de sable à la hauteur moyenne $h/2$, soit

$$E_1 = dv\frac{h^2}{2}.$$

2° Vitesse v_r communiquée à cette masse de sable, soit l'énergie

$$E_2 = \frac{1}{2}dvhv_r^2.$$

L'énergie fournie par section unité est égale à $(1/h)(E_1 + E_2)$ et par conséquent de forme $(Ah + B)v$. Nous avons admis qu'elle était constante localement. Il en résulte que si l'on a deux barkhanes, l'une de hauteur h_0 et de vitesse v_0, l'autre de hauteur h et de vitesse v, ces quantités sont liées par la relation

$$\frac{v}{v_0} = \frac{Ah_0 + B}{Ah + B}$$

qui est la formule d'interpolation cherchée, dont on calculera les coefficients A et B d'après des mesures de vitesse faites sur quatre ou cinq barkhanes d'un groupe. Cette formule montre que les petites barkhanes vont plus vite que les grandes. C'est ce qu'on observe sur les vues aériennes. Il en résulte de nombreux accrochages, et des dunes complexes qui présentent toutes les formes que certaines théories expliquent par l'action successive de deux vents différents. Il va de soi que le vent, après que de petites dunes en ont rattrapé et escaladé une grande, régularise le résultat de la collision. On peut, en la matière, considérer comme un fait d'expérience qu'une forme de dune stable est tangente aux filets d'air.

La présence de barkhanes est en elle-même l'indice d'une sécheresse avancée : le mécanisme de leur avance exige un sable parfaitement sec. Elles s'arrêtent en saison des pluies (traces visibles sur vues aériennes) et n'existent sur la côte d'Afrique qu'entre 20°30′ et 31°30′ Nord (Mogador). En dehors de cet intervalle apparaissent d'autres formes, en particulier la dune parabolique.

Conclusion. — Les remarques faites permettent en premier lieu de séparer le cas de la zone définie plus haut de celui du reste du Sahara, et d'y étudier les mécanismes dunaires avec des données plus simples (origine connue du sable, vent unique). Elles montrent par ailleurs la possibilité d'utiliser l'observation des dunes sur vues aériennes pour discerner et dater des changements de climat survenus pendant les derniers millénaires.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(*Institut Géographique National, 2, avenue Pasteur, Saint-Mandé.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence de Crétacé supérieur daté dans la nappe des brèches de Tarentaise au Nord des Chapieux (Savoie).* Note (*) de M. **Pierre Antoine**, transmise par M. Léon Moret.

Les terrains de la nappe des brèches de Tarentaise au Nord de l'Isère, digitation de Moûtiers, peuvent être divisés en deux ensembles : le « Flysch » d'une part et son substratum mésozoïque, d'autre part. Le « Flysch » comprend, en général, de haut en bas, la succession lithologique suivante : le « Flysch » proprement dit, alternance de calcaires et de calcschistes plus ou moins phylliteux, une série gréseuse, un niveau de schistes noirs à quartzites verts et des conglomérats marquant la base de ce premier ensemble.

Le substratum mésozoïque est constitué de formations diverses, où les terrains triasiques et liasiques sont le plus souvent représentés. Ce substratum présente des lacunes stratigraphiques importantes, qui, jointes à la présence de nombreux niveaux de brèches, définissent un faciès de cordillère [Cordillère Tarine, définie plus au Sud par R. Barbier, 1948 (2)]. L'âge du « Flysch » reste problématique. L'historique des recherches sur cette question dépasse le cadre de cette Note. Je rappellerai que, pour certains auteurs français dont H. Schœller [1929 (5)] et R. Barbier, il est nummulitique, tandis que, pour certains auteurs étrangers comme R. Trumpy ou P. Elter [1964 (4)], une partie au moins serait Crétacé inférieur. R. Barbier et R. Trumpy [1955 (3)] ont tenté une synthèse de ces faits apparemment contradictoires.

Une découverte récente me permet d'apporter un argument paléontologique indirect dans cette discussion, où faute de mieux jusqu'à présent, les analogies de faciès ont joué un grand rôle.

J'ai pu observer dans le petit ravin de la Chail (affluent de rive gauche du Torrent des Glaciers) la coupe suivante, de haut en bas :

1. Les conglomérats polygéniques de la base du Flysch reposant stratigraphiquement sur :

2. Une série de schistes noirs, de calcschistes et de niveaux finements gréseux (ceux-ci prédominant à la partie supérieure). Épaisseur : 18 m.

3. Un banc de brèche de 2 m d'épaisseur environ. Les éléments, dont la taille peut dépasser le mètre, sont constitués de calcaire gris clair de type liasique, de calcaires spathiques noirs et de nombreux fragments anguleux de dolomies triasiques de taille réduite. Le ciment est calcaire.

4. Une série de schistes noirs, devenant gréseux vers le haut, et renfermant des niveaux microbréchiques. Épaisseur : 16 m.

5. Un niveau de brèches à patine gris rosé dont les éléments sont constitués de calcaires gris ou noirs, de dolomies triasiques et de quartzites phylliteux du houiller. Ces brèches paraissent raviner le niveau inférieur. Épaisseur : 2 m.

6. Un niveau de schistes noirs renfermant des passées de quartzites phylliteux. Le sommet de ce niveau devient franchement gréseux. Épaisseur : 5 m.

7. Un banc de dolomie noire plus ou moins bréchique. Épaisseur : 2 m.

8. Une série monotone de schistes noirs à micas détritiques visible sur environ 70 m d'épaisseur.

Les niveaux 6 et 8 sont attribuables au Houiller, le banc de dolomie n° 7 peut jalonner un contact anormal connu par ailleurs [P. Antoine, 1965 (1)].

Une lame mince taillée dans un banc de microbrèche du niveau 4 m'a montré dans le ciment, outre de nombreux fragments organiques réticulés et pyritisés, deux foraminifères. Le premier est une forme rappelant certains radiolaires, le second est une *Globotruncana* parfaitement conservée par pyritisation. La section étant par chance correcte, la détermination a été faite par M. Portault de la Faculté des Sciences de Lyon. Il s'agit de *Globotruncana Lapparenti coronata* Bolli. définissant un âge Turonien supérieur à Santonien inclus. La finesse des détails de l'organisme exclut son remaniement.

La preuve est ainsi faite de l'existence de Crétacé supérieur dans la nappe des brèches de Tarentaise.

Dès lors, il devient intéressant de rappeler qu'à Villette, H. Schœller [1947 (5)] avait déjà attribué au Crétacé supérieur des couches sous-jacentes au Flysch, grâce à une faune assez abondante de foraminifères. L'âge en était cependant donné de façon évasive : « ...il y a là beaucoup de formes apparentées à celles du Crétacé et notamment du Crétacé supérieur ». Les formes en question rappelaient les Polymorphinidés. R. Barbier et R. Trumpy ont émis cependant quelques doutes sur cette attribution, en raison de l'absence des *Globotruncanas* caractéristiques, et du faciès de ces couches bien différent de celui du Crétacé supérieur classique des zones internes.

Les conséquences de la découverte mentionnée dans cette note sont très importantes, je ne mentionnerai ici que les principales :

— La première, essentielle, est qu'en France la partie inférieure au moins des conglomérats de la base du « Flysch » de Tarentaise est d'âge Crétacé très supérieur. L'hypothèse de H. Schœller donnant à la plus grande partie de la série un âge nummulitique, confirmée par R. Barbier (découverte de nummulites dans une digitation un peu plus externe, au Niélard) se trouve ainsi renforcée. Il est cependant impossible d'exclure *a priori* la possibilité pour ces conglomérats d'être d'âge Crétacé très supérieur en grande partie sinon en totalité. Des découvertes récentes de foraminifères ou de fragments, du type *Globotruncana*, malheureusement en mauvais état (remaniement possible), dans les niveaux microbréchiques du sommet des conglomérats étayent cette hypothèse.

— La corrélation entre la zone de Ferret et la digitation de Moûtiers de la nappe des brèches de Tarentaise devient difficile. En effet, le niveau « repère » de schistes noirs à quartzites verts situé au-dessus des conglomérats du « Flysch » ne peut être Albien en Tarentaise.

— Le niveau 3 de la coupe ci-dessus n'est pas sans rappeler, bien que très réduit, les brèches du Niélard ou du Grand Fond. L'âge de ces brèches, jurassique moyen pour les uns, Crétacé inférieur pour les autres, sera peut-être rajeuni.

— Enfin, le Crétacé supérieur est ici essentiellement détritique. Rien ne rappelle les calcschistes planctoniques du subbriançonnais classique. Cette différence stratigraphique importante pose la question de l'attribution paléogéographique de la zone des brèches de Tarentaise. La stratigraphie

de cette zone la distingue en effet du subbriançonnais classique, auquel elle reste toutefois apparentée par le style de « cordillère ».

— La présence d'un Crétacé supérieur détritique n'est pas surprenante, elle s'explique ici par l'activité de la « Cordillère Tarine ».

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) P. ANTOINE, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 41, 1965.

(2) R. BARBIER, *Les zones ultradauphinoises et subbriançonnaises entre l'Arc et l'Isère* (*Mémoires du Service de la Carte géologique de France*, 1948).

(3) R. BARBIER et R. TRUMPY, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 5, 1955.

(4) P. ELTER, *Études géologiques dans le val Veni et le vallon du Breuil* (*Petit Saint-Bernard*). Publication du Laboratoire de Géologie de l'Université de Genève, nouvelle série, n° 66, 1954.

(5) H. SCHOELLER, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 6, 1947, p. 123.

(6) H. SCHOELLER, *La nappe de l'Embrunais au Nord de l'Isère* (*Bulletin du Service de la Carte géologique de France*, 1929).

(*Institut Dolomieu, Laboratoire de géologie, Faculté des Sciences, Grenoble*).

TECTONIQUE. — *Nouvelles observations tectoniques sur le versant méridional de la chaîne de la Sainte-Baume.* Note (*) de MM. **Georges Corroy, Jean-Paul Henri Caron** et **Claude Tempier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude détaillée des assises dolomitiques du versant méridional de la chaîne de la Sainte-Baume montre, à la suite d'incendies et de travaux routiers, l'existence de plusieurs écailles, séparées par des plans de cisaillement horizontaux, recoupant obliquement les divers termes de la série renversée ».

La crête de la Sainte-Baume est constituée par une série renversée composée principalement de Jurassique supérieur et de Crétacé inférieur, où l'Urgonien, taillé à pic, domine l'axe synclinal du Plan d'Aups et ses assises santoniennes [1].

A l'extrémité occidentale de la chaîne, la série renversée apparaît au-dessus de l'ancienne abbaye de Saint-Pons avec un fort pendage vers le Sud. Le Jurassique supérieur et le Crétacé inférieur se développent largement, avec quelques accidents de détail, jusqu'au col 639. En ce point, un premier plan de cisaillement permet aux calcaires du Malm inférieur de reposer sur les dolomies néojurassiques et les assises déversées du Crétacé inférieur. Ces dernières reparaissent plus à l'Est dans le vallon du Jas de Mickeau. Il y a donc ici *deux unités tectoniques* : l'inférieure est en place; la supérieure, poussée vers le Nord, constitue la haute chaîne. Ce mouvement amène l'Urgonien du Bau de Bretagne, écaillé au col 844, à reposer sur le Santonien vertical du Plan d'Aups.

A l'Est, la série inférieure se développe largement dans le vallon de l'Aubagnière. L'Hauterivien, fossilifère [2], est bien représenté ainsi que l'Urgonien. Les calcaires « séquaniens » de la haute chaîne reposent, par l'intermédiaire d'un contact anormal passant aux points cotés 641, 689,2 et 659, sur l'Urgonien de la série inférieure.

Plus à l'Est encore, cette série est affectée par des complications locales, permettant l'apparition de deux écailles intermédiaires. Ces dernières, poussées vers le Nord, sont composées de Jurassique supérieur dolomitique et de Crétacé inférieur calcaire. L'Aptien de la série autotochtone, visible dans le ravin de Saint-Pons, apparaît dès lors en fenêtre sous l'Urgonien de ces écailles, vers la cote 700, dans le ravin de la citerne de Beaumissard.

La série néocomienne en place, qu'on suit depuis le Jas de Mickeau, disparaît à l'Est sous le Jurassique supérieur broyé de la ferme du Puits d'Arnaud. Le Rhétien et le Lias de la série normale, fortement écaillés aux environs de Riboux, se présentent alors directement en contact avec le Jurassique supérieur de la haute chaîne.

L'examen en cours de la partie orientale du massif montre la continuation de cette structure à l'Orient. La série renversée autochtone (ou subau-

tochtone) reparaît dans le ravin du Latay, près du Pont du Diable. Elle est en contact vers le Nord avec le Crétacé supérieur de la fenêtre de Font-Mauresque ([1]). L'unité supérieure, accidentée de quelques plans de cisaillement secondaires — avec grand développement des dolomies jurassiques et redoublement du Crétacé inférieur des écailles de Saint-Cassien — repose sur le Crétacé supérieur de Fontfrège.

Ainsi, la région étudiée montre que le bord sud du synclinal du Plan d'Aups affleure largement sur le versant méridional de la chaîne de la Sainte-Baume, depuis le Jas de Mickeau jusqu'au Puits d'Arnaud, et reparaît plus à l'Est au Latay.

La série supérieure est ainsi déplacée vers le Nord sur le Crétacé du Plan d'Aups avec une flèche de 2 000 m environ. Le mouvement s'est effectué suivant un plan de cisaillement subhorizontal recoupant obliquement les bancs. Cette troncature basale des diverses unités indique que le chevauchement s'est mis en place après une phase orogénique post-crétacée, responsable de la formation du pli déversé vers le Nord.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) G. Corroy, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, n° 211, 1939.

([2]) $x = 873,2$; $y = 116,5$; Plan directeur Aubagne n° 4.

(*Laboratoires de Géologie de la Faculté des Sciences de Marseille, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

GÉOTHERMIE. — *Contribution à la connaissance de la stabilité des acides aminés contenus dans les roches sédimentaires.* Note (*) de Mlle **Yolande Califet** et M. **Marcel Louis**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les acides aminés contenus dans une vase marine actuelle n'ont pas la même stabilité thermique. Après un chauffage de 96 jours à 180°C en tube scellé, l'alanine, la proline, l'hydroxyproline, la phénylalanine, la valine ont complètement disparu, mais la lysine, la sérine, la thréonine, le glycocolle, l'histine, l'isoleucine, la leucine sont beaucoup plus stables.

Les dosages d'acides aminés dans les sédiments anciens pourraient donner des indications sur leur histoire thermique.

Les acides aminés se trouvent en quantité variable dans de nombreux échantillons de roches sédimentaires anciennes. On a songé à les utiliser comme marqueurs de la température à laquelle la formation a été portée. Dans ce but, il est nécessaire d'étudier leur stabilité vis-à-vis des facteurs géologiques dont les principaux sont la température, la pression, le temps et l'influence catalytique des minéraux.

Des essais ont été faits en particulier par Abelson (1) et Vallentyne (2). Ce dernier en chauffant des coquilles de *Mercenaria* du Pleistocène moyen, à 218-219° (en tubes scellés pendant 8 h 30 mn et 45 h) a observé la disparition totale de plusieurs des acides aminés contenus dans les coquilles (acide aspartique, thréonine, sérine, proline, glycine, alanine, acide glutamique) et une forte diminution des autres (leucine et phénylalanine).

Dans ce travail que nous présentons, nous avons étudié l'évolution d'une matière organique récente, à une température plus basse que celle des essais de Vallentyne et pendant un temps notablement plus long.

Au cours de l'évolution de cette matière organique, nous avons été amenés à doser les acides aminés et à remarquer leur transformation. L'échantillon utilisé était une vase de la baie de l'Aiguillon au Nord de la Rochelle. Après dessalage et extraction au chloroforme, cette vase contenait 1,55 % de carbone organique et 0,22 % d'azote. Elle a été mise en tubes scellés et portée dans une étuve à 180°C pendant 96 jours. La méthode utilisée pour le dosage des acides aminés comportait d'abord une hydrolyse acide à chaud, puis sur l'hydrolysat purifié, une chromatographie mono- et bidimensionnelle descendante sur papier d'après la technique de T. Staron, C. Allard et M. Chambre (3).

Les teneurs en acides aminés sont indiquées dans le tableau suivant. Elles sont exprimées en milligrammes par rapport à 1 g de carbone organique contenu dans la vase initiale.

La répartition des acides aminés dans l'échantillon initial se trouve dans l'ordre croissant : histidine (2,4 %), glycocolle (2,4 %), acide glutamique (2,6 %), valine (3,6 %), phénylalanine (3,7 %), isoleucine (5,1 %), arginine (6,7 %), hydroxyproline (7,6 %), alanine (8,2 %), lysine (9,3 %), proline (9,7 %), leucine (10 %), thréonine (10,5 %), sérine (18,5 %).

Acides aminés.	Vase initiale.	Après chauffage.
Acide glutamique	0,54	–
Alanine	1,68	0
Arginine	1,37	0,49
Glycocolle	0,50	0,49
Histidine	0,50	0,45
Hydroxyproline	1,56	0
Isoleucine	1,04	1,20
Leucine	1,91	1,75
Lysine	1,88	1,37
Phénylalanine	0,77	Trace
Proline	2,01	0
Sérine	3,80	3,0
Thréonine	2,16	1,17
Valine	0,74	0

L'azote de ces acides ne représente que 1,4 % de l'azote total, il y a donc une quantité plus importante d'autres molécules azotées dans la matière organique.

Après chauffage, on remarque la disparition totale de plusieurs acides aminés, et une diminution dans la quantité des autres; on peut les classer de la manière suivante :

Instables : alanine, hydroxyproline, proline, phénylalanine, valine.

Peu stable : arginine.

Assez stables : lysine, sérine, thréonine, glycocolle, histidine, isoleucine, leucine.

L'azote de ces acides aminés restants après chauffage, ne représente que 1,2 % de l'azote contenu dans l'échantillon chauffé.

Par ailleurs, on peut calculer que 21 % de l'azote initial des autres molécules a disparu.

Ces résultats ne sont évidemment valables que pour l'échantillon étudié et pour nos conditions expérimentales. Cependant, ils montrent qu'il existe de grandes différences dans la stabilité des acides aminés qui pourraient éventuellement être utilisés en Géologie et en Géochimie organique.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) Abelson, *Researches in geochemistry*, 1959, J. Wiley and Son, New York.
(2) Vallentyne et Jones, *Geochemica acta*, décembre 1960, p. 1.
(3) T. Staron, C. Allard et M. Chambre, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1447.

(*Institut français du Pétrole, Division géologie,*
1, *rue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise*).

SÉDIMENTOLOGIE. — *La sédimentation dans l'estuaire de la Betsiboka (côte Ouest de Madagascar) et sur le plateau continental au large de l'estuaire.* Note (*) de MM. **Léopold Berthois** et **Alain Crosnier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En période d'étiage, l'estuaire de la Betsiboka est du type des « embouchures à équilibre littoral »; mais cette zone d'équilibre est située un peu au-delà du littoral en période de crue.

Les dépôts actuels sur le plateau continental sont exclusivement des éléments fins de type kaolinique, les dépôts grossiers relèvent d'un épisode sédimentaire antérieur. Le dessalement des eaux et l'augmentation de la turbidité, empêchent le développement des bancs coralliens de la crête du talus continental.

Le fleuve Betsiboka est le plus important de Madagascar, tant par sa longueur et celle de ses affluents que par la surface de son bassin versant (30 350 km²). En face de son embouchure située dans le canal de Mozambique, le plateau continental, dont la largeur est comprise entre 10 et 20 miles marins, est festonné de « bancs » qui sont des formations d'origine coralienne, à vie très ralentie, immergés sous 7 à 10 m d'eau.

Le débit fluvial total de la Betsiboka et de son principal affluent l'Ikopa offre d'importantes variations saisonnières : en 1961-1962, il a été inférieur à 400 m³/s, pendant 5 mois; puis il a parfois dépassé 4 500 m³/s, au cours de la saison des pluies (décembre à mi-avril); en mai et juin on a mesuré 700 m³/s.

Deux séries de mesures et de prélèvements d'eau ont été faites :

1° En période d'étiage de juillet 1961. Moyenne de débit : 450 m³/s environ.

2° Pendant la crue de mars 1962 où les débits ont varié de 1500 à 3 600 m³/s.

Le dépouillement des résultats a été conduit suivant la méthode mise au point par l'un de nous [1] : Profils d'évolution par poste et profils instantanés.

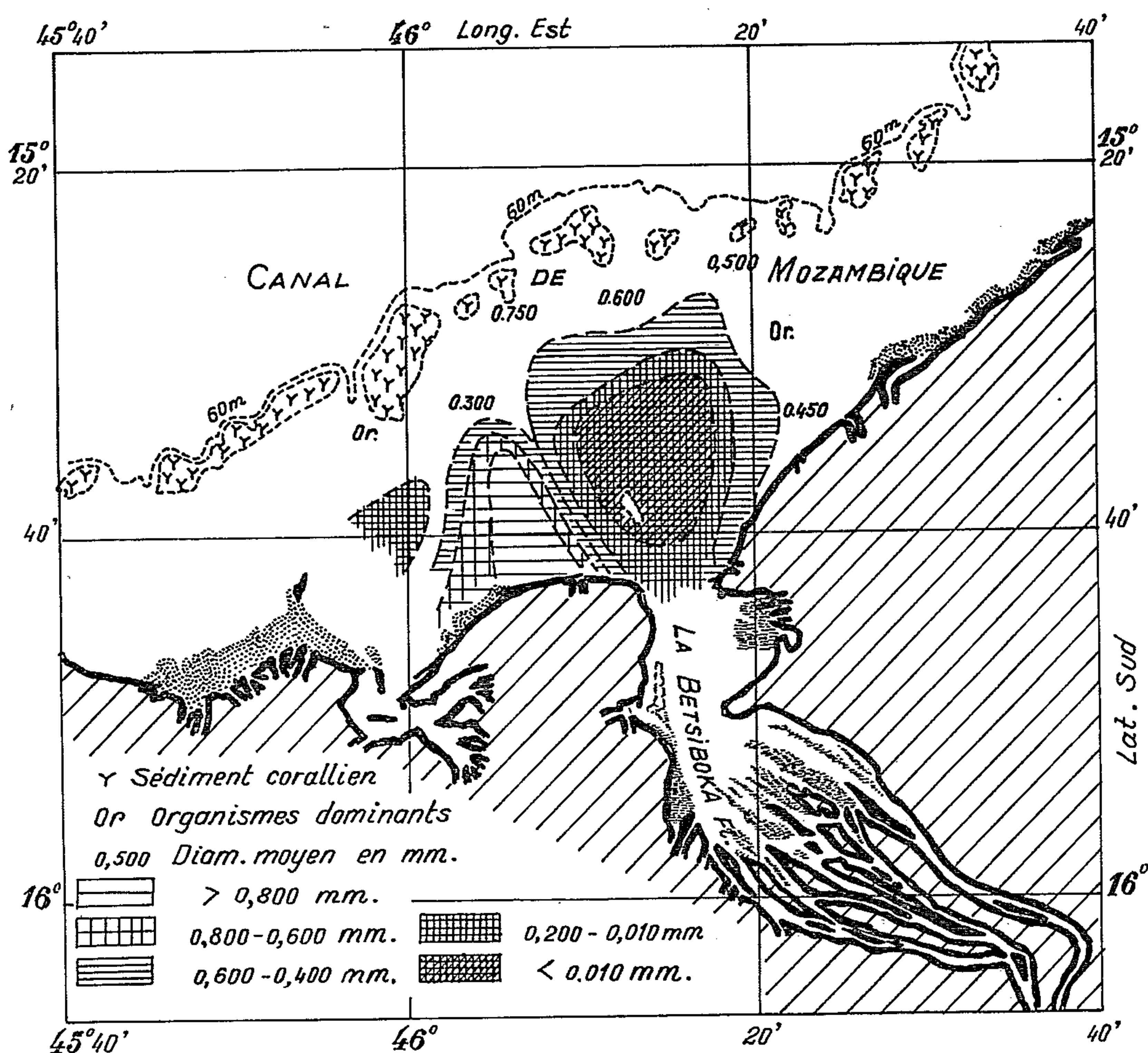
— *En période d'étiage fluvial*, il s'établit, à l'embouchure du fleuve, une lentille d'eau profonde immobile ou animée de mouvements très lents, qui se maintient sur toute l'étendue du plateau continental, et s'oppose ainsi à l'épandage des sédiments fluviaux grossiers sur celui-ci.

— *En période de crue fluviale*, la lentille d'eau profonde du plateau continental est animée de mouvements encore très lents, de telle sorte que sa salinité varie dans de faibles limites et que les vitesses de courant, mesurées à proximité du fond, sont toujours trop faibles pour permettre le déplacement des sédiments grossiers qu'il porte.

Mais dans l'un et l'autre des deux régimes fluviaux étudiés, les eaux superficielles transportent en suspension une importante quantité de sédiments fins qui se déposent à l'embouchure du fleuve en période d'étiage

et s'étendent plus largement, sur le plateau continental pendant les crues (*voir* figure).

L'extension du dessalement des eaux superficielles, jusqu'au bord du plateau continental, où la salinité peut être inférieure à 15 ‰, est accompagné d'une augmentation notable de la turbidité. Ces deux facteurs défavorables provoquent le ralentissement ou même l'arrêt du développement des « bancs » coralliens de la crête du plateau continental ([3]).



L'aire de dépôt maximale des sédiments fins (plus de 99 % d'éléments inférieurs à 0,010 mm), au large de l'embouchure de la Betsiboka, a une longueur d'environ 10 milles dans le sens Nord-Sud et 8 milles dans le sens Est-Ouest. Ce dépôt est essentiellement constitué par de la kaolinite. En dehors de cette zone des dépôts actuels, le pourcentage de kaolinite s'abaisse, de petites quantités de pyrophyllite apparaissent dans les sédiments dragués. Dans des régions encore plus éloignées, une palygorskite se substitue à la kaolinite qui disparaît complètement.

Ainsi, l'estuaire de la Betsiboka, constitue un type intermédiaire dans la classification établie par l'un de nous ([1]), en période d'étiage fluvial,

cet estuaire est une « embouchure à zone d'équilibre littoral » tandis qu'en période de crue importante, il possède une embouchure dont la zone d'équilibre est située un peu au-delà du littoral, il s'apparente alors au fleuve Konkoure de la côte Ouest africaine (République de Guinée), décrit par l'un de nous (²).

Les sédiments du plateau continental, au large de l'estuaire de la Betsiboka, sont constitués par des sables quartzeux grossiers, alternant ou associés avec des dépôts organogènes où dominent des débris coralligènes ou des foraminifères de taille variable, ces organismes étant le plus souvent sans aucune trace d'usure.

Les observations résumées ci-dessus nous permettent de conclure que ces formations sont indépendantes des apports sédimentaires actuels du fleuve qui les recouvre complètement ou partiellement, par des dépôts fins apportés en suspension, principalement à la faveur des crues, très importantes pendant la saison des pluies. Les sables grossiers transportés près du fond, par roulement et saltation, ne progressent pas sensiblement au-delà de l'embouchure.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(¹) L. Berthois, *Techniques d'études estuariennes* (*Cent. Doc. Univ.*, 1 volume, 1965, 144 pages, 46 figures).

(²) L. Berthois, *Cahiers océanographiques*, 15ᵉ année, nº 1, janvier 1963, p. 16-52.

(³) R. Battistini, *Étude géomorphologique de l'extrême Sud de Madagascar* (*Thèse*, Cujas, Paris, 1964, 633 pages).

(*École Nationale Supérieure agronomique,*
65, *rue de Saint-Brieuc, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Rôle probable des processus biochimiques dans la formation du gypse parisien.* Note (*) de M. **André Vinot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des quantités importantes d'acide sulfurique d'origine bactérienne ont ruiné des bétons immergés. Essai de transposition de cette observation à la formation des masses de gypse qui pourraient être, de ce fait, d'origine dulçaquicole.

Depuis plus d'un demi-siècle, de nombreuses études concernant le gypse lui ont assigné une origine marine et évaporitique ([4]). Mais les grandes masses compactes comme celles du bassin de Paris semblent difficilement explicables par cette voie puisque le gypse d'origine évaporitique certaine est toujours de faible épaisseur avec intercalations argileuses ([1]).

Parmi toutes les solutions proposées, l'une d'elles ([5]), envisageait une origine dulçaquicole aussi bien pour le gypse que pour le calcaire de Champigny. Récemment, des travaux sur la composition isotopique du gypse ([6]) ont redonné un lustre nouveau à l'hypothèse.

Parallèlement à nos observations professionnelles, d'autres travaux ([7]) ont montré que les eaux des rivières contiennent en permanence des Thiobactéries; les unes, anaérobies, transforment les composés du soufre contenus dans la matière organique (type : *Sporovibrio desulfuricans*) et mettent ainsi cet élément à la disposition des formes aérobies conjointes, oxydantes du soufre (type : *Thiobacillus thioparus* et *Th. thiooxydans*).

Les boues qui se déposent normalement sur les fonds, contiennent des substances d'origine végétale ou animale, riches en composés du soufre. Le premier type bactérien y trouve un milieu d'élection pour développer sa phase d'anaérobiose, libérant dans l'eau des quantités de H_2S fonction des quantités de matière première disponible et profuse dans ce milieu organique; le second type bactérien entre alors en action et transforme le soufre en H_2SO_4, ainsi que le phénomène a été formellement constaté à l'occasion de la recherche de l'origine des déprédations subies en 1961 et 1962 par les bassins en béton de l'usine d'épuration d'eau de la Compagnie des Eaux de banlieue à Suresnes. Une longue étude a révélé qu'elles étaient l'aboutissement logique de ce processus complexe ([3]).

Le résultat de la double action biologique, désormais bien connue, trouve un prolongement lorsque l'ion SO_4^{--} s'associe aux ions Ca^{++} et forme des sulfates. Si la réaction a lieu en milieu aqueux, on observera un accroissement de la teneur de l'eau en sulfate de calcium; le point de saturation de ce sel peut être atteint ainsi que les conditions de sa précipitation, toutes choses impensables et irréalisables *en l'absence* d'une contribution biologique à la formation de $CaSO_4$ complémentaire ([1]).

Voyons comment ces observations sont applicables et transposables aux formations gypsifères du bassin parisien.

Compte tenu des différences climatologiques connues entre le Ludien et l'époque actuelle, on est amené à penser qu'à cette époque, les eaux *non stagnantes* présentaient une dureté très élevée et que leur minéralisation était comparable à celle des eaux qu'on trouve maintenant dans la craie ou le calcaire grossier, à la verticale de Paris : résistivité électrique de 400 à 900 Ω/cm; minéralisation parfois supérieure à 1 g/l.

Le sulfate de calcium, quelle que soit son origine, marine ou continentale, ne se trouvera jamais à saturation dans des *eaux libres*, en mouvement naturel. La précipitation du gypse ne peut être provoquée que par une action particulière spécifique qui ne semble pas devoir être l'unique phénomène d'évaporation. Il en va de même en ce qui concerne le $CaCO_3$ du calcaire voisin et synchronique dit « de Champigny ». En sorte que des eaux contenant simultanément du $CaCO_3$ et du $CaSO_4$ devaient subir *deux actions différentes et successives* pour pouvoir abandonner, les uns après les autres, les carbonates, puis les sulfates, ordre de précipitation chimiquement normal.

A cette époque, les eaux provenant des massifs anciens de l'amont ne pouvaient qu'être « agressives » (type : eaux de la Cure; résistivité électrique : 20 000 et 30 000 Ω/cm), l'agressivité vis-à-vis du calcaire étant un phénomène chimique mettant essentiellement en cause l'acide carbonique H_2CO_3, les ions « bicarbonique » : HCO_3^-, « carbonique » : CO_3^{--}, et l'ion calcium : Ca^{++} [2]. Ces eaux devaient obligatoirement se neutraliser et s'enrichir de sels divers et variés, notamment de sels de calcium, aux dépens des formations crétacées et bartoniennes qu'il leur fallait franchir.

En conséquence, dans le cours inférieur des rivières tributaires des zones Sud et Est du golfe parisien, les eaux ne pouvaient qu'être « dures », riches en sulfates, ainsi qu'en carbonates et bicarbonates de calcium équilibrés par une forte teneur en CO_2 libre subsistant.

Les relevés de sondages montrent que, à l'aube de l'étage ludien, les estuaires fluviatiles pouvaient se situer :

1° aux environs de Château-Landon et de Montereau pour les effluents issus du Morvan;

2° du côté de Reims et de Château-Thierry pour ceux venant de l'Est et du plateau de Langres [9]; la situation, ici, n'est donc pas comparable à celle du Kara Bogaz [8].

L'eau du ou des fleuves supposés ci-dessus, contenant en équilibre $CaCO_3 - CO_2 - Ca(CO_3H)_2$ se réchauffait vraisemblablement en avançant dans l'estuaire du fait du climat très chaud admis par tous les auteurs. Cette élévation de température amenait une perte de CO_2 et la précipitation de $CaCO_3$.

Les carbonates néoformés s'associaient à ceux dissous, permettant d'atteindre le faible point de saturation de ce sel dont la précipitation

se situe alors logiquement dans la zone où le calcaire de Champigny est actuellement connu. Formant seuil, la formation allait croître tant par sa surface que par ses marges.

Après cette précipitation, l'eau parvenant à la zone extra-estuarienne contenait essentiellement des bicarbonates associés aux sels antérieurement dissous, tels les sulfates, en solution non saturée. Cette saturation aurait alors été être provoquée par l'action des thiobactéries qu'il paraît raisonnable de supposer exister déjà, puisque nous trouvons actuellement H_2S à l'émergence des forages parisiens atteignant le calcaire grossier et parfois même aux émergences en provenance du Sparnacien.

Conforme à celui explicité au début de cette Note, le processus se trouverait schématisé par les trois phases ci-après :

1° Dans les boues de l'estuaire, les thiobactéries anaérobies libèrent H_2S;

2° Repris par le second type bactérien, le soufre est transformé en H_2SO_4;

3° L'eau est enrichie par ces ions SO_4^{--}, d'origine bactérienne et néoformés, qui réagissent sur les sels de calcium présents dans l'eau ou la contenant, jusqu'à ce que la saturation en $CaSO_4$ soit atteinte, entraînant la précipitation.

Ceci paraît s'être produit non seulement au Ludien, mais aussi aux époques anté-ludiennes, et chaque fois que les deux flores bactériennes réussissent à s'associer. On est en droit d'imaginer que le processus s'est réalisé sur un parcours de faible étendue, la croissance et l'étalement des bancs de gypse se faisant selon le même mode que celui supposé pour le calcaire de Champigny.

Malgré certaines possibilités ubiquistes des thiobactéries, lorsqu'il ne se forme plus d'acide sulfurique d'origine biochimique, le dépôt de gypse cesse; c'est ce qui paraît s'être produit au moment des ingressions marines, alors que se déposaient les marnes intercalaires.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) BOURCART et RICOUR, *Essai sur la constitution des sédiments des niveaux salifères du Trias* (19e *Congrès de Géologie*, Alger, 1952, Section XIII, p. 35-47).

(2) R. COUTRIS, *Techniques et Sciences municipales*, 58e année, n° 10, octobre 1963.

(3) G. DEFLANDRE, *Bull. Soc. franç. Microsc.*, 6, n° 3, 1937, p. 93-99.

(4) G. DEICHA, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 863; 216, 1943, p. 45-47; *Contribution à l'étude du gypse* (*Thèse*, Paris, 1943); *Bull. Soc. franç. Minér.*, 66, 1943, p. 153-160.

(5) CH. FINATON, *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, 7, fasc. 4, 1935.

(6) FONTES, GONFIANTINI et TONGIORGI, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1963, fasc. 3, 1963.

(7) H. MESTAYER, *Bull. Liaison du Groupe Cortambert*, n° 2, février 1963, p. 19-24.

(8) J. RICOUR, *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, 2e série, 3, fasc. 3, 1960, p. 139-148.

(9) A. VINOT, *Nouvelles hypothèses sur les formations Tertiaires et Quaternaires du Nord-Ouest Européen, en général, et de la région de Paris, en particulier. Premier essai de Géologie cinématique* (en préparation).

(*Laboratoire du Service de Contrôle des Eaux de la Ville de Paris*, 26, *boulevard Jourdan, Paris*, 14e.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur une loi d'association des faciès granulométriques des fractions grossières et fines d'un sédiment sableux.* Note (*) de M. **Jean Rousseau**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'utilisation des indices d'évolutions et de classement de A. Rivière, dans le cas de sédiments sableux, conduit à mettre en évidence une loi d'association des faciès caractéristiques de chacune des fractions constitutives de l'échantillon étudié. Cette loi est illustrée par un certain nombre d'exemples.

Les courbes granulométriques cumulatives (en diagramme semi-logarithmique) des matériaux sableux se ramènent à trois types principaux. Elles peuvent être amodales (sans mode), unimodale (un mode), ou bimodale (deux modes), le mode correspondant à un maximum principal ou secondaire de la courbe de fréquence.

La méthode de détermination de l'indice d'évolution donnée par A. Rivière ([1]) s'applique aux matériaux sableux sous réserve de ramener la courbe cumulative à sa forme canonique, en appliquant chaque fois séparément la transformation à des fractions situées de part et d'autre du ou des modes ([2]), lorsqu'ils existent.

J'ai comparé les valeurs des indices ainsi obtenues à celles qu'on peut déduire de la construction des courbes de fréquence en coordonnées bilogarithmique ([3]) et j'ai constaté une similitude correcte des résultats. Je n'ai pas jugé utile de généraliser l'emploi de cette dernière méthode puisque la première m'apportait dans le cas précis étudié des renseignements intéressants en ce qui concerne la forme de la fonction granulométrique.

J'ai pu vérifier l'applicabilité des transformations canoniques sur plus de 150 sables différents de grain moyen compris entre 0,09 et 1,8 mm et j'ai pu mettre en évidence une sorte de loi d'association entre les indices d'évolution, les indices de classement et l'ordonnée du mode [([1]), ([2])].

En détaillant la terminologie de A. Rivière ([1]), j'ai appelé paraboliques supralinéaires les faciès granulométriques tels que $N > 1$, et paraboliques infralinéaires ceux pour lesquels $0 < N < 1$;

Pour $N = 0$ et $N = 1$ les faciès sont classiquement logarithmiques, puis linéaires et pour N négatif j'ai adopté les termes infrahyperboliques ($-1 < N < 0$), hyperboliques « vrais » ($N = 1$) et suprahyperboliques ($N < -1$).

Les courbes unimodales sont très fréquentes et j'ai pu remarquer que le mode coïncide avec la médiane dans 70 % des cas, l'indice d'évolution N_i de la fraction fine ([2]) étant toujours positif (faciès paraboliques ou linéaires).

Pour ces courbes unimodales j'ai traduit la loi d'association des indices granulométriques par un classement où j'utilise : N_s, indice d'évolution de la fonction grossière; N_i, indice d'évolution de la fraction fine; g, indice

de classement granulométrique et y_m, ordonnée du mode. Cette loi d'association découle logiquement des lois d'évolution granulométrique découvertes par A. Rivière [1].

D'une manière très générale j'ai constaté que les fractions grossières à faciès suprahyperboliques sont associées à des fractions fines présentant des faciès linéaires ou paraboliques supralinéaires. L'étude de ce type d'association m'a ensuite conduit à distinguer en premier lieu deux cas, suivant que l'indice de classement g est inférieur ou supérieur à 2.

Dans le premier cas (courbe a), il n'existe pas de particules dont la dimension mesurée par tamis à mailles carrées soit inférieure à 0,05 mm, et les courbes cumulatives en diagramme semi-logarithmique sont pratiquement symétriques par rapport au mode, confondu avec la médiane. La fraction grossière soumise à des actions mécaniques intenses, joue le rôle de roche mère pour les éléments fins, comme le montre l'observation au microscope binoculaire, et ces éléments fins sont eux-mêmes soumis à des phénomènes de lévigation. Il s'agit là principalement de sables de plage ayant subi l'action de houles ou de déferlements.

Dans le second cas (courbe b) il existe des particules de dimensions inférieures à 0,05 mm et leur pourcentage peut dépasser 20 sans que le grain moyen du sédiment subisse de variations notables. Les courbes cumulatives deviennent asymétriques par rapport au mode qui peut ne plus être confondu avec la médiane, et l'indice de classement de la partie fine devient supérieur (en valeur numérique) à celui de la partie grossière. Les éléments fins comportent une certaine proportion de matériaux d'apports mélangés aux résidus de la fraction grossière. Je pense qu'on peut comprendre dans cette classe les sables marins de la partie haute de l'estran et par extension ceux qui ont été déposés en surface à l'extrémité de golfes, au cours de cycles de transgression et de régression.

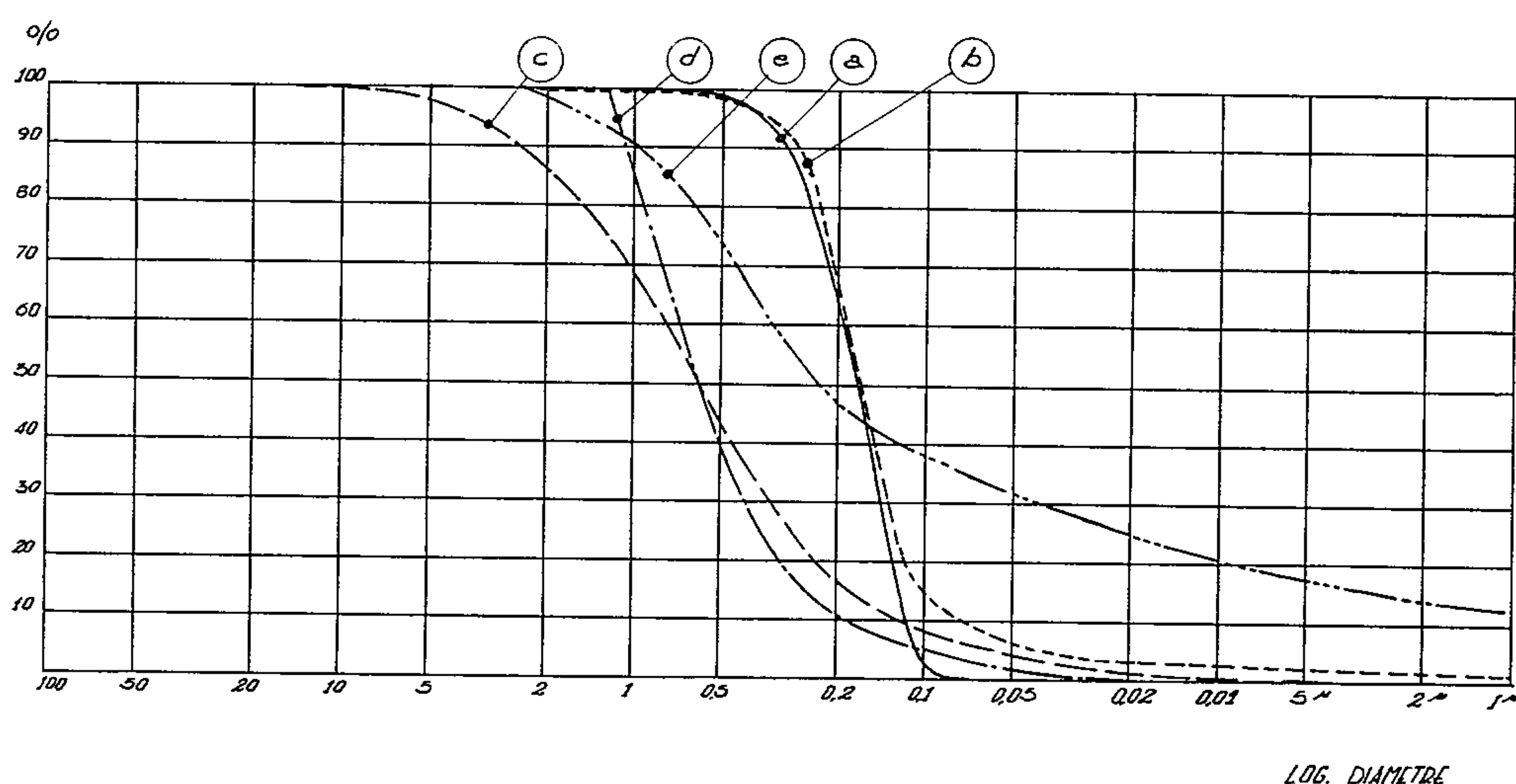
Il est possible de détailler cette association des faciès suprahyperboliques et des faciès linéaires ou paraboliques supralinéaires, et c'est ainsi que j'ai été amené à définir plusieurs groupes en fonction des valeurs de N_s, de N_i et de g.

Lorsque N_s est inférieur à -2, N_i apparaît toujours supérieur à 1,3 quelle que soit la valeur de l'indice de classement. Pour N_s compris entre $-1,5$ et -2, si N_i est bien supérieur à 1,3, quand g est lui-même inférieur à 2, il reste compris entre 1 et 1,3, lorsque l'indice de classement prend des valeurs plus grandes que 2.

Les faciès tels que $-1,5 < N_s < -1$ présentent des modes d'association beaucoup plus complexes, puisqu'ils correspondent en fait à un groupe de transition. Ils accompagnent des fractions fines à faciès linéaires lorsque la courbe est symétrique ou lorsque l'indice de classement de la fraction fine est inférieur à celui de la fraction grossière. Dans tous les autres cas N_i est compris entre 1 et 3.

J'ai rencontré en moins grand nombre les sédiments sableux dont la fraction grossière possède le faciès hyperbolique ou infrahyperbolique (courbe *c*). Les associations sont alors de deux types, l'indice de classement restant le plus souvent supérieur à 2. Si le mode et la médiane sont confondus, l'indice d'évolution N_i est voisin de 1 quel que soit *g*, mais lorsque son ordonnée y_m est inférieure à 50 %, N_i est supérieur à 1,5.

Les courbes amodales n'ont été rencontrées que pour des faciès paraboliques infralinéaires ou logarithmiques, mais il est possible, après une analyse précise, d'individualiser dans certains cas deux lots granulométriques distincts. J'ai pu ainsi remarquer que pour un indice de classement inférieur à 2, les courbes présentaient l'association d'un faciès logarithmique (fraction grossière) et d'un faciès linéaire ou faiblement parabolique supralinéaire (courbe *d*). J'ai également noté que lorsque *g* est supérieur à 3, certaines courbes amodales peuvent être considérées comme la juxtaposition d'un élément de courbe à faciès hyperbolique et d'un élément à faciès logarithmique ou parabolique infralinéaire tel que $N_i < 0,5$ (courbe *e*).



Courbes granulométriques cumulatives
montrant divers types d'association de faciès :

(*a*) Faciès suprahyperbolique et faciès parabolique supralinéaire (courbes symétriques).

(*b*) Faciès suprahyperbolique et faciès parabolique supralinéaire (courbes asymétriques par rapport au mode).

(*c*) Partie grossière à faciès hyperbolique ou infrahyperbolique.

(*d*) Faciès logarithmique et faciès linéaire.

(*e*) Faciès hyperbolique et faciès parabolique infralinéaire.

Dans le premier cas j'ai noté en particulier qu'il s'agit le plus souvent de sables déposés et triés une première fois qui ont été repris et redécantés sans transport appréciable, après une émersion. Dans le second cas il s'agit de matériaux détritiques transportés sur une faible distance

par des cours d'eau à régime turbulent (bordure du Massif Central par exemple).

Les faciès logarithmiques $N \neq o$ forment une classe particulière. Lorsque l'indice de classement g est supérieur à 3, le faciès est « pur », c'est-à-dire que les fractions grossières et fines sont toutes deux de faciès logarithmiques. Il s'agit dans ce cas de sables fluviatiles de bas de vallée ou de sables d'estuaire dont l'évolution par transport est très avancée, et dont le dépôt s'est principalement effectué par excès de charge à la suite d'une diminution progressive de la compétence du milieu transporteur ([1]).

Les courbes amodales à faciès paraboliques infralinéaires présentent un indice de classement supérieur à 3. Elles correspondent à des matériaux « non sorted » d'altération et de désagrégation, ayant subi un transport épisodique sur une faible distance. Les alluvions fluviatiles de haut de vallée et du pourtour des massifs anciens (Massif Central) représentent ce type granulométrique. Suivant l'origine même du matériau on conçoit bien qu'il puisse se présenter plusieurs aspects de courbes ainsi qu'il a été dit plus haut.

Les courbes bimodales n'ont été rencontrées que trois fois et il s'agissait chaque fois d'alluvions de terrasses remaniées. Leur étude se ramène à celle des courbes précédentes par décomposition en deux parties principales.

Conclusion. — Ces considérations montrent que les lots granulométriques constitutifs d'un sédiment sableux s'associent suivant une loi qu'on peut énoncer de la manière suivante dans l'état actuel des connaissances :

Lorsque l'indice d'évolution de la partie grossière décroît depuis le domaine suprahyperbolique jusqu'au domaine logarithmique, l'indice d'évolution de la partie fine décroît également du parabolique supralinéaire au logarithmique en même temps que l'indice de classement s'accroît.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) A. Rivière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, 1952, p. 155.
([2]) M. A. Rivière et A. Rivière, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3396.
([3]) A. Rivière, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2917.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, rue de l'Université, Poitiers, Vienne.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la* 1-(β-*oxypropyl*)-*théobromine sur les racines de Blé.* Note (*) de MM. **Démètre Grégoire Constantinesco**, **Apostol Ionică** et Mme **Dorina Cosma**, présentée par M. René Souèges.

L'étude, sur les racines de Blé, de la corrélation entre la structure chimique et l'activité stathmodiérétique des alcaloïdes puriques révèle que la substitution de l'atome d'hydrogène du C-(1) de la théobromine par le groupement β-oxypropyle diminue la toxicité de cette substance et en amplifie l'action sur le cloisonnement des cellules après division nucléaire.

Nous avons démontré, dans une Note antérieure ([1]) que par la substitution de l'atome d'hydrogène du C-(8) des alcaloïdes puriques on peut, en fonction de la nature chimique du groupement atomique substitué, soit amplifier, soit diminuer ou même supprimer l'activité stathmodiérétique de ces produits.

A la suite de ces recherches, il nous a paru intéressant de préciser si la substitution de l'atome d'hydrogène du C-(1) des alcaloïdes puriques pouvait aussi en influencer l'activité stathmodiérétique.

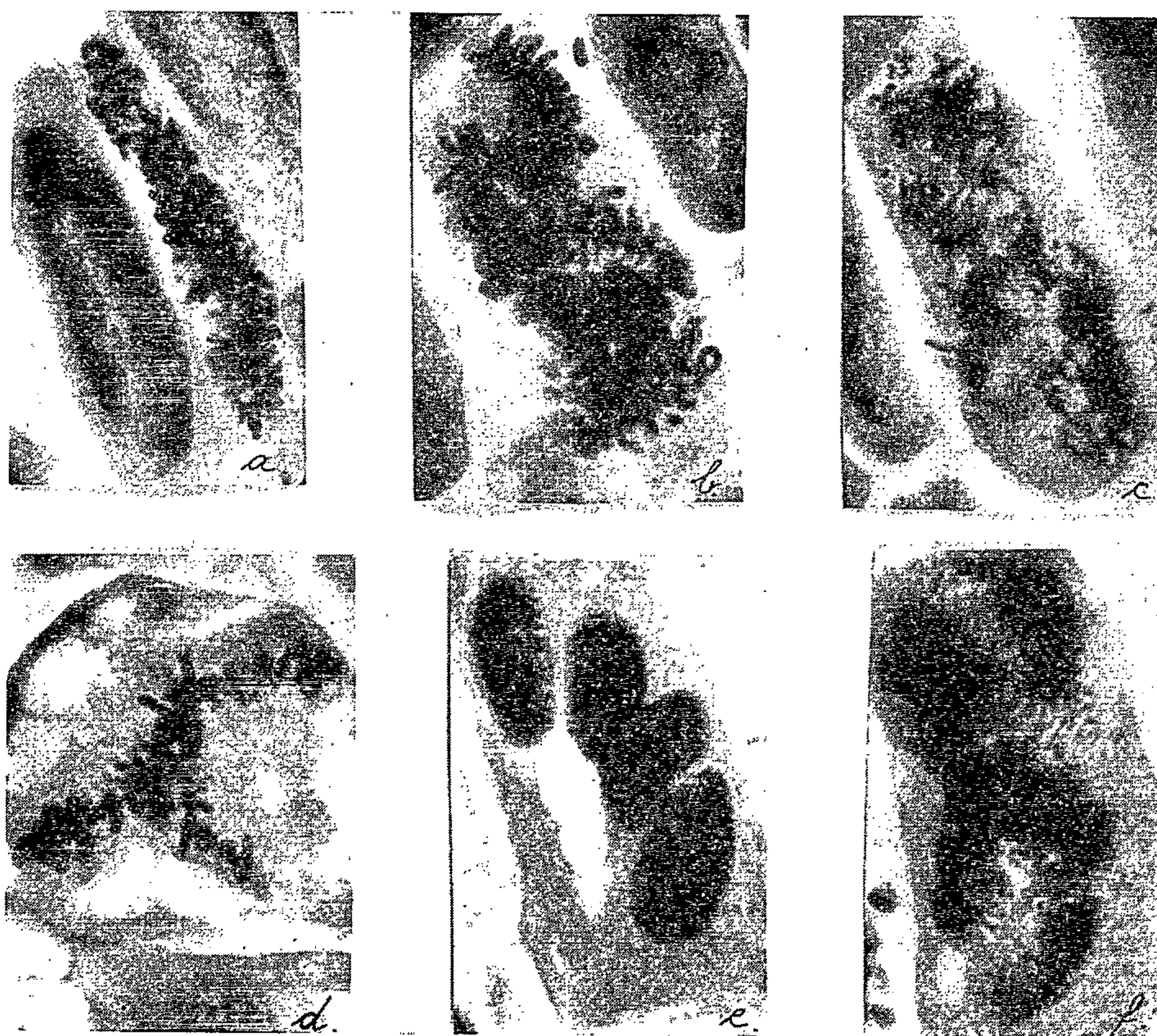


Fig. 1, *a-f.* — Images des mitoses dans les cellules des racines de Blé placées pendant 48 heures dans une solution M/200 de 1-(β-oxypropyl)-théobromine. (Fixation : Navachine, coloration hématoxyline ferrique).

Dans ce but, nous avons poursuivi comparativement sur des racines de Blé les anomalies cytologiques produites par les solutions M/200 de théobromine et de 1-(β-oxypropyl)-théobromine ([2]). Précisons que cette molarité correspond à la quantité minimale de théobromine capable de produire, après 24 h d'action et à la température de 25 ± 1°C, l'apparition des effets stathmodiérétiques dans les racines de Blé plongées dans cette solution ([3]).

Les expériences ont été effectuées dans des boîtes de Petri. Pour que la concentration des solutions étudiées ne subisse pas de variations importantes pendant la durée des expériences, les liquides ont été renouvelés chaque jour.

L'examen microscopique des modifications produites a porté sur des préparations obtenues par la technique à l'orcéine acétique, ainsi que sur du matériel fixé au liquide de Navachine et coloré par l'hématoxyline ferrique.

Nous résumons l'ensemble des résultats obtenus dans le tableau ci-après :

Notons qu'en travaillant avec des concentrations variées de 1-(β-oxypropyl)-théobromine, nous avons constaté que l'intensité des anomalies

	Théobromine M/200.	1-(β-oxypropyl)-théobromine M/200.
6 *heures.*	Cinèses normales	Cinèses normales, beaucoup en télophase, rares cellules binucléées
12 *heures.*	Cinèses normales	Cinèses normales à côté de nombreuses cellules binucléées
24 *heures.*	Cinèses normales, la majorité en ana- et télophase; cellules binucléées rares	Cellules binucléées nombreuses, dont les unes avec début de formation de la cloison; cellules tri- et tétra-nucléées rares; plaques équatoriales polyploïdes
48 *heures.*	Cinèses normales très rares; tropocinèses fréquentes; cellules binucléées	Cellules bi, tri, tétra et même hexa-nucléées; cellules à deux noyaux diploïdes; cellules aux noyaux polyploïdes avec des contours compliqués et de dimensions variées; micronoyaux; cellules à deux cinèses orientées différemment; plaques équatoriales polyploïdes constituées par fusion; métaphases extrêmement allongées; figures tripolaires; tropocinèses (*fig.* 1, *a-f*)
72 *heures.*	Cinèses normales extrêmement rares, cellules binucléées; noyaux pycnotiques (effet toxique)	Les mêmes anomalies qu'après 48 h.

mitotiques s'accentue au fur et à mesure que la concentration augmente. Dans le cas de la théobromine, les concentrations supérieures font apparaître de plus en plus fréquemment les effets toxiques de cet alcaloïde.

Notons encore que les anomalies caryocinétiques produites par la 1-(β-oxypropyl)-théobromine rappellent celles décrites par les savants qui ont étudié l'influence, sur la mitose végétale, de la caféine et de la théophylline [(4), (5), (6)].

L'analyse des données ci-dessus précisées nous conduit à la conclusion que la substitution de l'atome d'hydrogène du C-(1) de la théobromine par le groupement β-oxypropyle diminue la toxicité de cet alcaloïde et augmente son action stathmodiérétique.

Nos recherches continuent.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 176.

(2) Cette substance a été mise à notre disposition par « Chemiewerk Hamburg Frankfurt/Main, Pharmakologisches Laboratorium ».

(3) D. Gr. Constantinesco et V. Radian, *Les travaux de la Conférence nationale de Pharmacie*, Bucarest, 1958, p. 545.

(4) A. Gosselin, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 544.

(5) G. Mangneot et S. Carpentier, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 232.

(6) P. Gavaudan, *Pharmacodynamie de l'inhibition de la caryocinèse*, Le François, Paris, 1947, p. 181.

(*Institut de Recherches pharmaceutiques et Faculté de Pharmacie, 48, rue Av. Sănătescu, Bucarest, Roumanie.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Relation entre la longueur de la portion mobile de la tige et l'activité révolutive chez une plante volubile* (Ipomœa purpurea *Roth*). Note (*) de Mme **Arlette Claire**, transmise par M. Lucien Plantefol.

Une étude statistique du mouvement révolutif montre que la période varie de manière continue avec la longueur libre du flagelle. Si la tige volubile est immobilisée à 5 cm de son sommet, le mouvement a une fréquence faible; la fréquence augmente progressivement avec la longueur jusqu'à un maximum pour le maximum de longueur du flagelle, 15 ou 18 cm.

Une plante volubile, au cours de son mouvement révolutif, décrit une trajectoire à peu près fermée; pour le sommet, la trajectoire est une ligne plus ou moins circulaire : le sommet repasse approximativement par la même position selon un rythme régulier, ce qui permet de définir la période du mouvement, indépendamment de toute interprétation des phénomènes. Ce rythme est autonome à l'égard des fluctuations périodiques du milieu extérieur, aussi bien pour son déclenchement que pour sa période ([1]). La période du mouvement révolutif d'une même plante varie avec divers facteurs, la température par exemple ([2]). Quelques observations de Baillaud ([3]) laissent penser que l'activité révolutive varie selon le niveau de la zone de croissance auquel s'établit la courbure supposée motrice; la portion apicale du flagelle ([4]) aurait une période propre plus longue que le flagelle normal considéré tout entier. Pour une étude morphologique du mouvement, il nous a paru important de savoir si la durée de la période variait avec la longueur du flagelle.

Des graines d'*Ipomœa purpurea* (20 à 22 mg) ont été semées dans du sable et soumises à des conditions uniformes de température et d'éclairement : température constante de 27°C (± 1), lumière artificielle continue d'une intensité de 4 800 lx au niveau du feuillage. Les plantes sont arrosées deux fois par semaine avec une solution nutritive (milieu de Knop dilué de moitié) et deux fois par jour avec de l'eau ordinaire. Après trois mois nous avons expérimenté sur de nombreux rameaux primaires et secondaires. L'emploi de conditions uniformes limite les risques de perturbation du mouvement; ces conditions ont, de plus, l'avantage de maintenir l'*Ipomœa purpurea* à un état purement végétatif. Les périodes ont été mesurées sur des tiges immobilisées à un certain niveau à l'aide d'un ruban adhésif, au sommet d'un bâtonnet de verre; il s'agit de tiges dont nous avons artificiellement plus ou moins limité la longueur libre du flagelle. Une telle manipulation déséquilibre temporairement la position de la zone de courbure et le mouvement révolutif; pour y remédier, nous prévoyons une stabilisation d'au moins 5 h avant de faire la mesure. Si la longueur libre est réduite de quelques centimètres, on observe une translation de la

zone de courbure vers le haut. Les flagelles sont normalement rectilignes dans leur portion apicale; en les immobilisant au niveau de cette région rectiligne, ils y acquièrent une courbure ([5]) correspondant à un mouvement révolutif qui ne se manifestait pas auparavant; les 5 h d'attente permettent l'établissement et la régularisation de ce mouvement. La méthode des projections orthogonales ([6]) nous a permis de suivre dans le détail le mouvement révolutif.

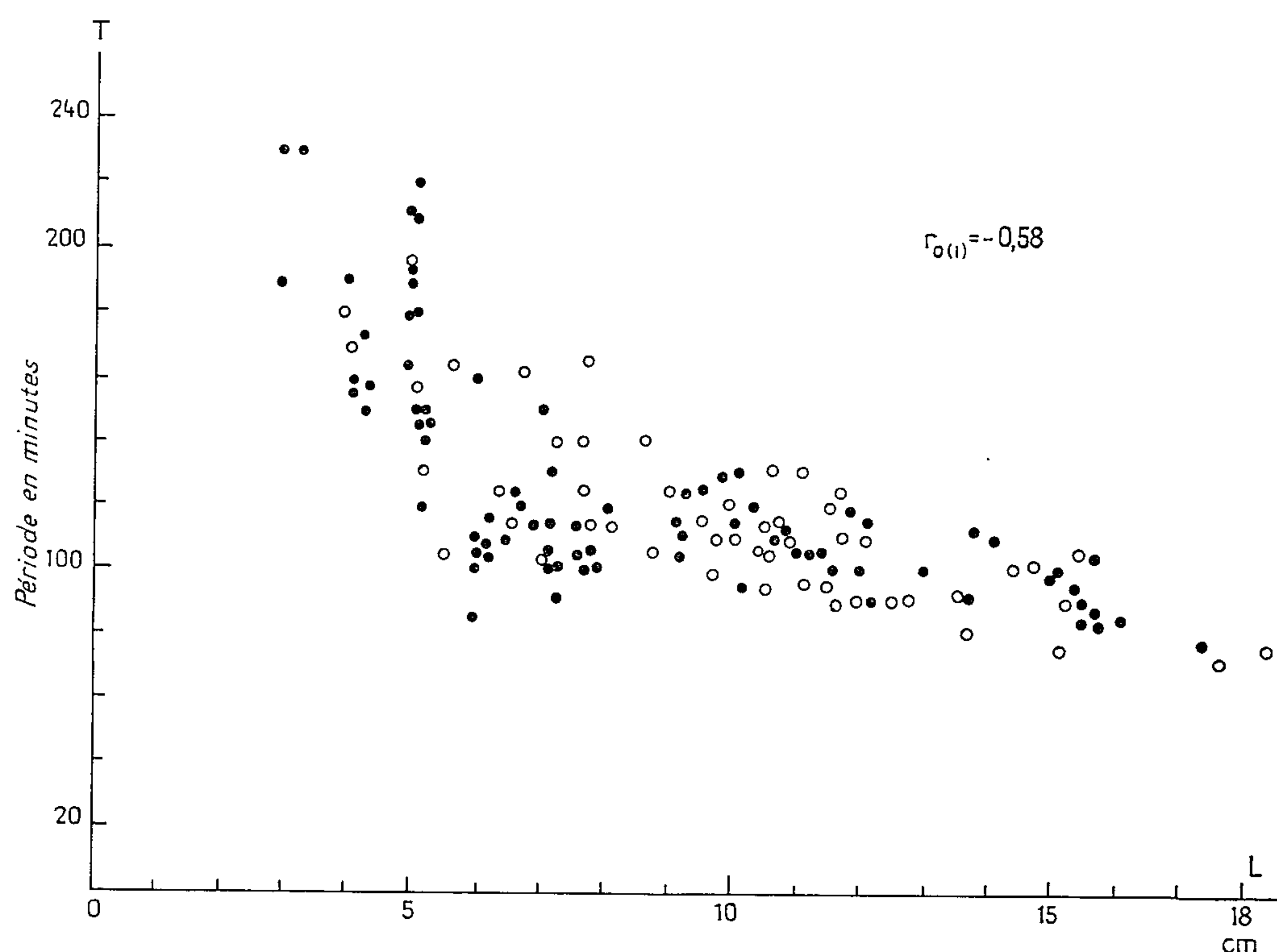


Fig. 1. — Diagramme de dispersion de deux variables, la période T, en minutes, du mouvement révolutif (ordonnées) et la longueur L, en centimètres, de la portion mobile de la tige (abscisses). Points noirs : cas de flagelles immobilisées à un niveau donné et étudiés, une seule fois, à ce niveau. Cercles évidés : cas de flagelles immobilisés à un certain niveau, mais dont la portion mobile s'est allongée au cours d'observations espacées (4 en 48 h). La période ne varie pas de manière significative avec le mode d'obtention d'une même longueur de tige en mouvement.

La projection de l'apex sur un plan horizontal, répétée toutes les 5 mn, montre la régularité du mouvement (vitesse peu variable, trajectoire à peu près circulaire) et donne la valeur de la période après l'observation d'une révolution complète. Juste avant et juste après la révolution, nous mesurons, à 1 mm près, avec un compas à pointes sèches, la longueur libre de la tige entre le point d'immobilisation du flagelle et la base du bourgeon apical et nous calculons la moyenne des deux mesures de longueur. Nous obtenons donc, pour chaque observation, un couple de deux valeurs : la période T en minutes et la longueur moyenne L en centimètres

de la portion libre de la tige en mouvement. Nous avons effectué 147 mesures de période, en limitant les observations à des longueurs libres comprises entre 3 et 18 cm. Les flagelles limités à 3 cm n'ont pas de période déterminable : la trajectoire est irrégulière avec de fréquentes oscillations et de nombreux arrêts du mouvement; les tiges immobilisées trop loin du sommet (au-delà de 18 cm) présentent des courbures secondaires qui rendent les mesures aberrantes. Les diagrammes de dispersion représentent l'ensemble des couples des valeurs T et L (*fig.* 1) et des valeurs N

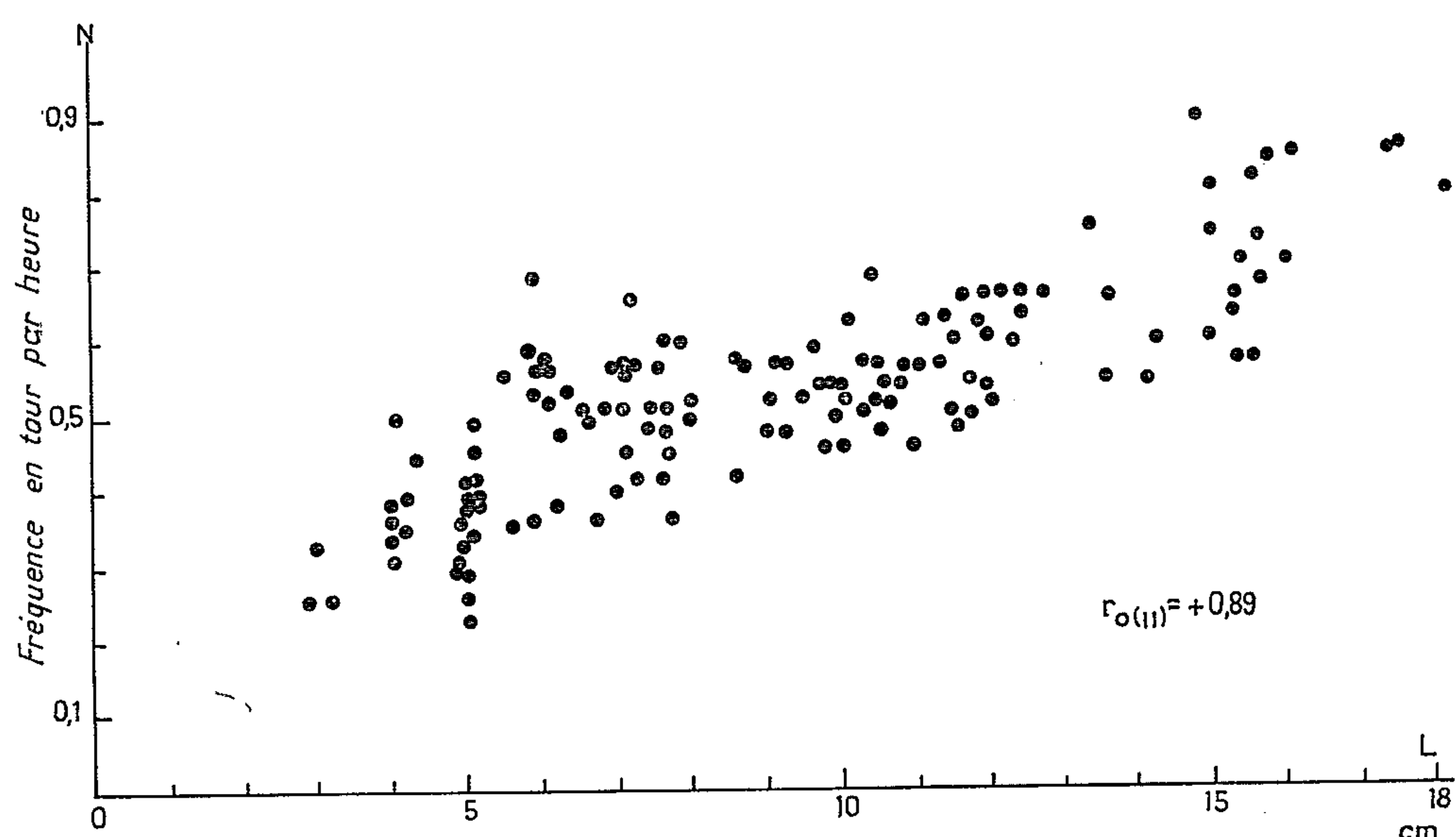


Fig. 2. — Diagramme de dispersion de deux variables, la fréquence N, en tours par heure, du mouvement révolutif (ordonnées) et la longueur L, en centimètres (abscisses).

et L (*fig.* 2). Ces données permettent de calculer les coefficients de corrélation r_0 et leur intervalle de confiance.

$\bar{T}$ (mn).	$\bar{L}$ (cm).	$\bar{N}$ (t/h).	σ_T.	σ_L.	σ_N.	n (couples de mesures).
105	7,83	0,45	35	3,5	0,13	147

$$r_{0(I)}\ (\text{période}) = \frac{\sum (T-\bar{T})(L-\bar{L})}{n\sigma_T\sigma_L} = -0,58,$$

$$r_{0(II)}\ (\text{fréquence}) = \frac{\sum (N-\bar{N})(L-\bar{L})}{n\sigma_T\sigma_L} = +0,89.$$

Nous calculons le coefficient de corrélation transformé :

$$z_0 \pm 2\frac{1}{\sqrt{n-3}}.$$

Les limites de confiance, avec le coefficient de sécurité de 95 %, sont de —0,46 à —0,68 pour $r_{0(I)}$ et de +0,85 à +0,92 pour $r_{0(II)}$.

Discussion et conclusions. — 1° Les résultats représentés avec précision par les coefficients de corrélation montrent que la fréquence du mouvement révolutif est faible, quand le flagelle est immobilisé près de l'apex, et qu'elle augmente avec la longueur de la portion libre mobile. La longueur libre du flagelle est donc un des facteurs qui interviennent dans la fréquence du mouvement révolutif.

2° Les résultats obtenus montrent que la période varie de manière continue avec la longueur, donc suivant un certain gradient. Dans la mesure où le mouvement est commandé par des mécanismes siégeant dans la zone de courbure elle-même, on pourrait exprimer ce résultat en disant que chaque niveau de la zone d'allongement est susceptible de manifester une motilité périodique dont la fréquence propre varie d'une manière continue le long de la pousse.

3° Bien que les divers niveaux du flagelle semblent aptes à manifester une période propre, différente de celle des niveaux supérieurs ou inférieurs, l'observation d'un flagelle, même long, montre un mouvement d'ensemble bien régulier. La pousse en mouvement ne manifeste pas simultanément plusieurs périodes différentes, mais une seule, la plus rapide; la zone de courbure tout entière fonctionne au même rythme. On serait ainsi conduit à l'idée d'une synchronisation endogène entre les périodes des divers niveaux du flagelle.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) E. Bünning, *Endogene Aktivitätsrhythmen*, p. 878 du tome II de Ruhland, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956; *voir* aussi L. Baillaud, *Biol. méd.*, 53, 1964, 237, et *Rev. Quest. Scient.*, 25, 1964, 319.

(2) L. Baillaud, *Thèse, Sciences*, Besançon, 1957.

(3) L. Baillaud, *Ann. Scient. Univ. Besançon*, 7, 1952, *Bot.* 1, p. 29.

(4) On appelle « flagelle » la portion de la plante volubile capable de mouvement révolutif d' « exploration » et normalement apte à s'enrouler autour d'un support.

(5) F. Rawitscher, *Der Geotropismus der Pflanzen*, Gustav Fischer, Jana, 1932.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences,*
4, *rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ZOOLOGIE. — *Sur une architecture torsadée répandue dans de nombreuses cuticules d'Arthropodes.* Note (*) de M. **Yves Bouligand**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Nous allons montrer que la trame organique du squelette de nombreux Arthropodes est une structure fibreuse comparable à un contreplaqué très soigné dans sa réalisation, la direction des fibres dans les différents plans superposés tourne régulièrement lorsqu'on s'élève dans l'épaisseur de celui-ci (*Pl.* II, *fig. b*).

La nomenclature adoptée est définie dans les volumes de P. Drach (1939) et de A. G. Richards (1951) [p. 147 (1)]. Pour simplifier le langage nous dirons qu'une structure est verticale, si elle est normale au secteur de cuticule qui nous intéresse; ainsi se trouve définie également l'horizontalité; on parlera d'obliquité dans les autres cas. Nous avons étudié les dispositions fibrillaires chez *Acanthocyclops viridis* (Jurine), Crustacé Copépode Cyclopoïde, et *Carcinus mœnas*, Linné, *Cancer pagurus* Linné, *Macropipus puber* (Linné), trois crabes bien connus sur nos côtes; chez ces derniers, la cuticule a été décalcifiée à l'aide de solutions aqueuses chlorhydrique ou acétique.

Sur des morceaux de cuticule pratiquement plans parce que très petits par rapport au corps, les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

1. Toute coupe histologique même voisine soit de l'horizontale, soit de la verticale donne de la procuticule des images formées de séries parallèles d'arceaux fibreux emboîtés se déduisant les uns des autres par translation horizontale (*Pl.* I, *fig. a*, *b* et *c*).

2. Le sens de la concavité des arceaux est le même dans toutes les séries limitées chacune par deux zones de rebroussement représentant les contacts des arceaux d'une même série avec ceux des deux séries contiguës (*Pl.* I, *fig. a*, *b* et *c*).

3. Il y a autant de séries d'arceaux superposées sur une coupe oblique complète en épaisseur qu'il y a de strates dénombrables en coupe verticale.

4. Si deux plans P_1 et P_2 obliques sont symétriques par rapport à un même plan vertical V, ils déterminent en coupe sur la cuticule des figures en arceaux superposables, mais les concavités des arceaux sont orientées en sens inverse (*Pl.* II, *fig. a*).

De ces faits découlent les conséquences suivantes :

a. Les observations (1) nous permettent de conclure que dans un plan horizontal, la direction moyenne des fibrilles reste parallèle à elle-même, puisque, en effet, le long d'une horizontale quelconque d'une section oblique, la projection des fibrilles sur le plan de section a une direction constante et que ce fait est vrai de tous les plans de section oblique; on observe en effet des zones assez vastes en coupe horizontale où la direction fibrillaire reste constante.

b. Il résulte des observations (3) que la largeur d'une série d'arceaux, augmente en même temps que diminue l'angle de coupe avec l'horizontale, ce qui est aisément vérifiable.

c. La forme en arceaux décrite en (1) pour les coupes obliques proches de l'horizontalité montre que la projection horizontale de la direction des fibres tourne lorsque change le niveau dans l'épaisseur de la cuticule; si l'on observe une coupe épaisse horizontale de procuticule de Crabe, et si l'on change progressivement la mise au point du microscope, la direction des fibrilles tourne dans le sens des aiguilles d'une montre lorsqu'on s'élève dans l'épaisseur de la cuticule.

d. Des observations (4), on comprend par raison de continuité qu'une coupe verticale ne présente pas d'arceaux puisqu'il s'agit d'une coupe intermédiaire entre deux coupes obliques voisines symétriques par rapport à cette coupe verticale et où les arceaux sont en sens inverse. Si, localement, la cuticule n'est pas parfaitement plane, il se peut qu'une coupe franchement verticale dans un secteur S ne le soit plus dans les secteurs voisins S_1 et S_2; le sens des arceaux peut alors s'inverser entre S_1 et S_2 de part et d'autre de S (*Pl.* IV, *fig. a* et *b*); ce fait nous montre que dans deux coupes obliques symétriques par rapport à un même plan vertical, les séries d'arceaux observées sont situées deux à deux au même niveau. Cette remarque complète l'énoncé des observations (4) et nous permet de conclure que les dispositions fibrillaires dans la cuticule présentent une symétrie axiale par rapport à une verticale quelconque.

Il vient donc en rapprochant *a* et *d* que le système des fibrilles qui constituent la procuticule a une disposition telle que la direction moyenne

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. *a*. — Coupe de procuticule de *Carcinus mœnas*; contraste de phase; séries d'arceaux dans la couche principale; cp, canalicule poreux.

Fig. *b*. — Coupe oblique de procuticule de *Acanthocyclops viridis*. La direction est proche de l'horizontale.

Fig. *c*. — Coupe à 45° environ dans la procuticule de *A. viridis*; ce, ci, couches externe et interne de la procuticule.

Fig. *d*. — Coupe presque verticale de la couche externe ce de la procuticule de *A. viridis* et de l'épicuticule ec; s : structure superficielle de ec.

Planche II.

Fig. *a*. — Bloc-diagramme représentant quelques strates de cuticule décalcifiée de Crabe; deux plans P_1 et P_2 symétriques par rapport à un plan vertical V y déterminent des arceaux à concavités opposées C_1 et C_2; sh, so, sv, sections horizontale, oblique et verticale.

Fig. *b*, *c* et *d*. — *Cf.* texte (superposition de cartons rectangulaires ou circulaires sur lesquels ont été tracées des droites équidistantes dont la direction tourne régulièrement de l'un à l'autre).

Fig. *e*. — D'après P. Drach ([6]), p. 318; coupe méridienne d'un tubercule de la carapace dorsale d'un Crabe : cp, canalicule poreux; ep, épicuticule; m, couche préexuviale; n, couche postexuviale; P, limite séparant ces deux couches; s, section perpendiculaire à l'axe d'un tubercule.

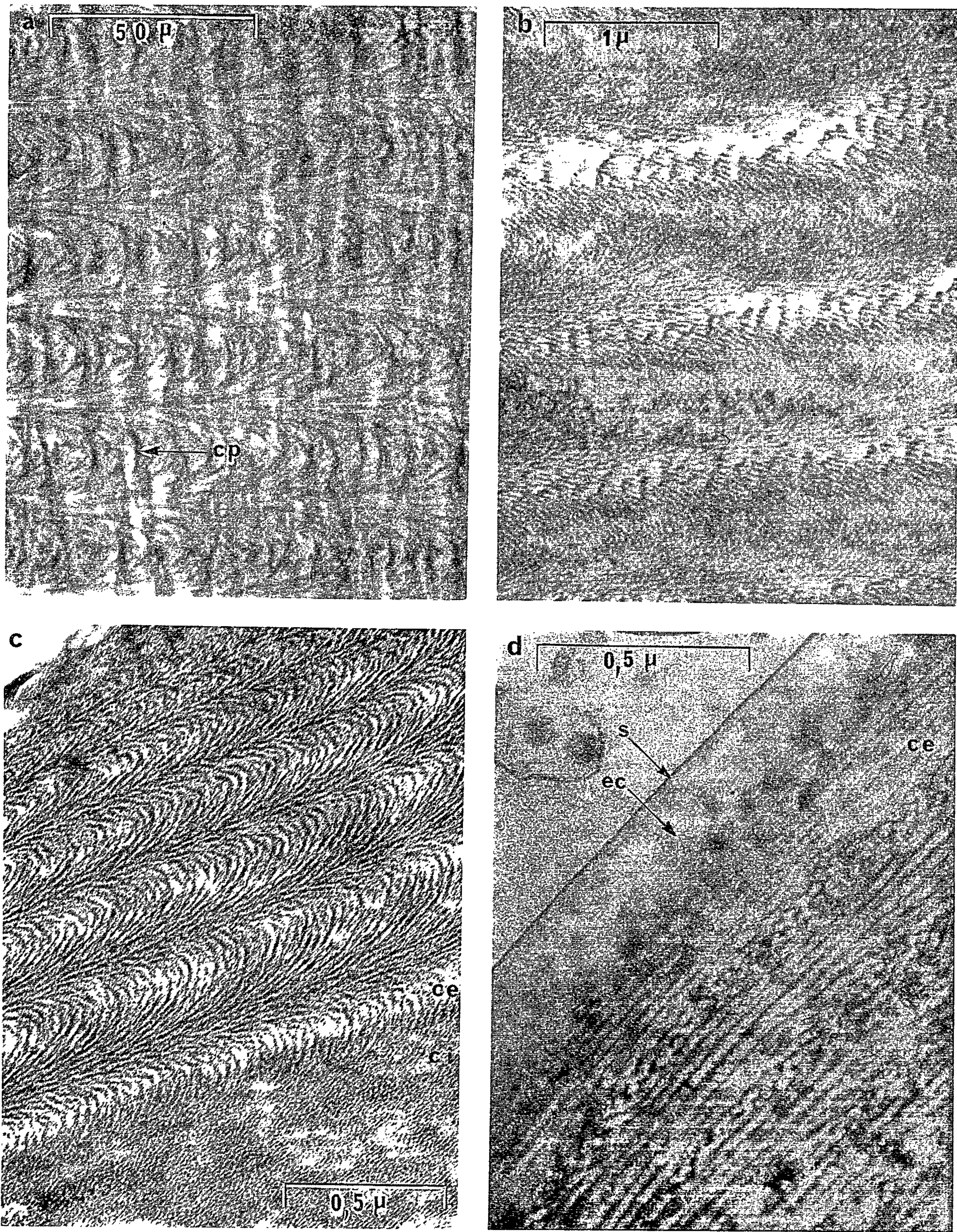

a
50 µ
cp
b
1 µ
c
ce
ci
0,5 µ
d
0,5 µ
s
ec
ce

PLANCHE II.

fig.a

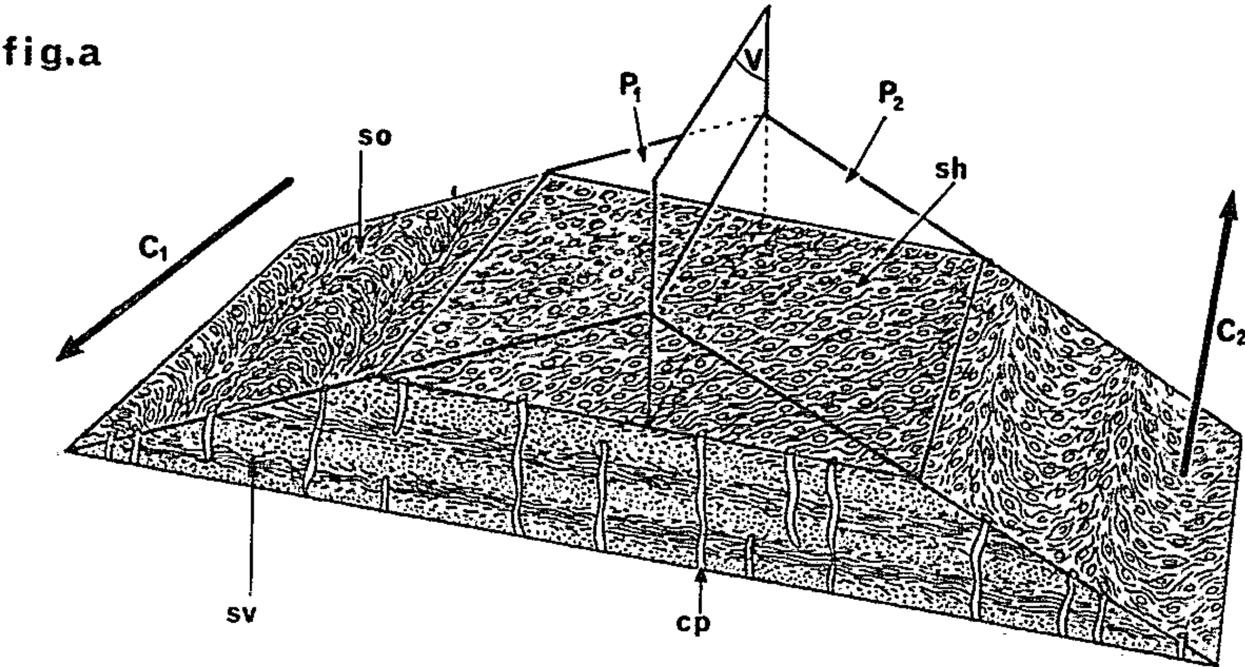


fig.b

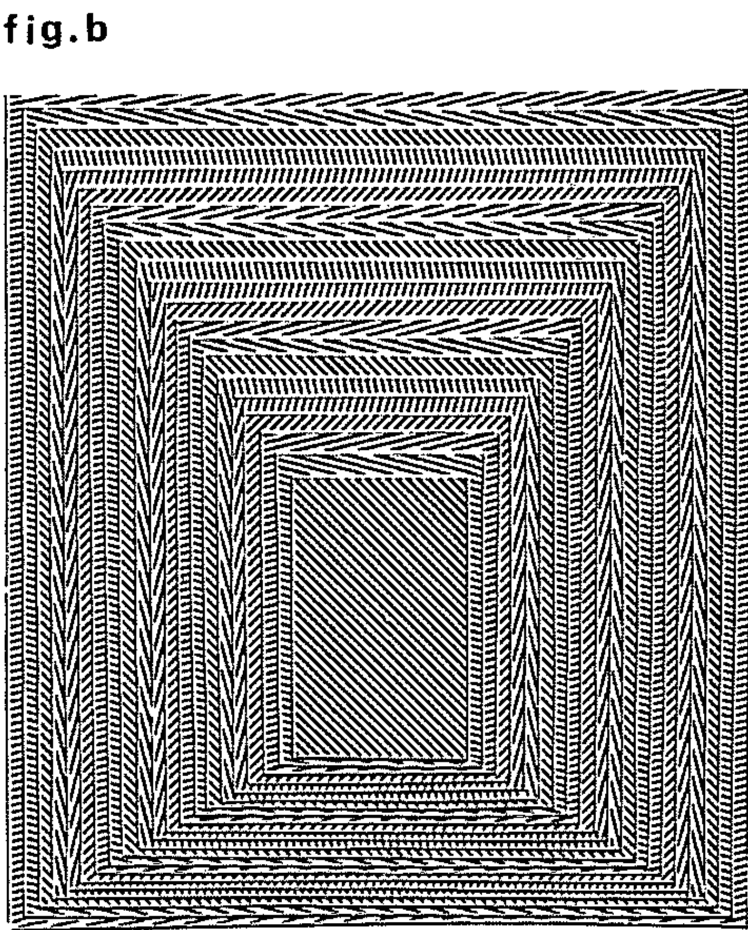


fig.e

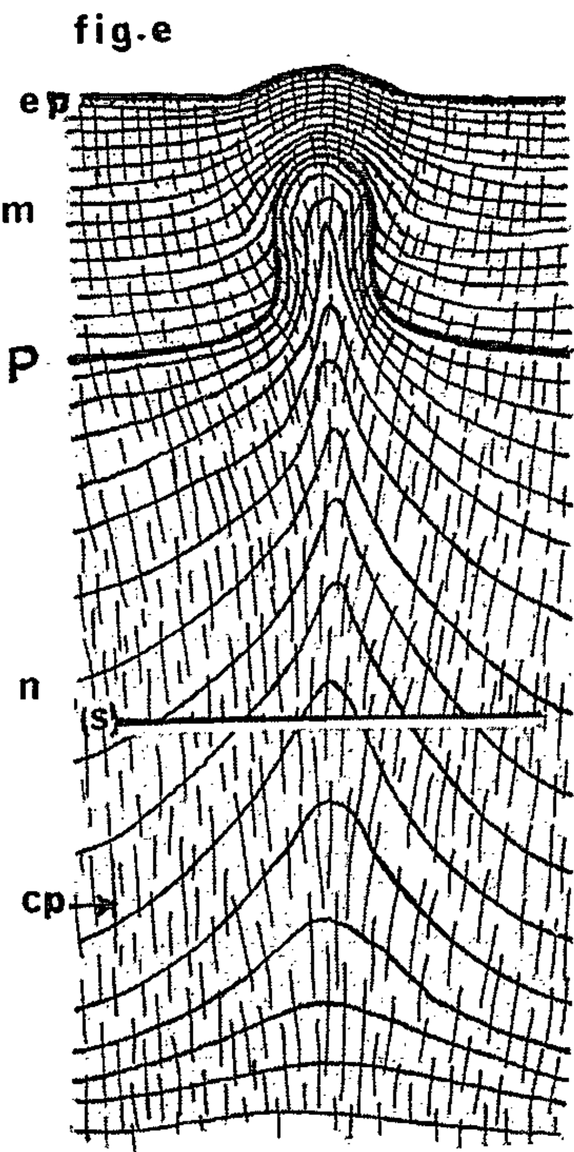


fig.c

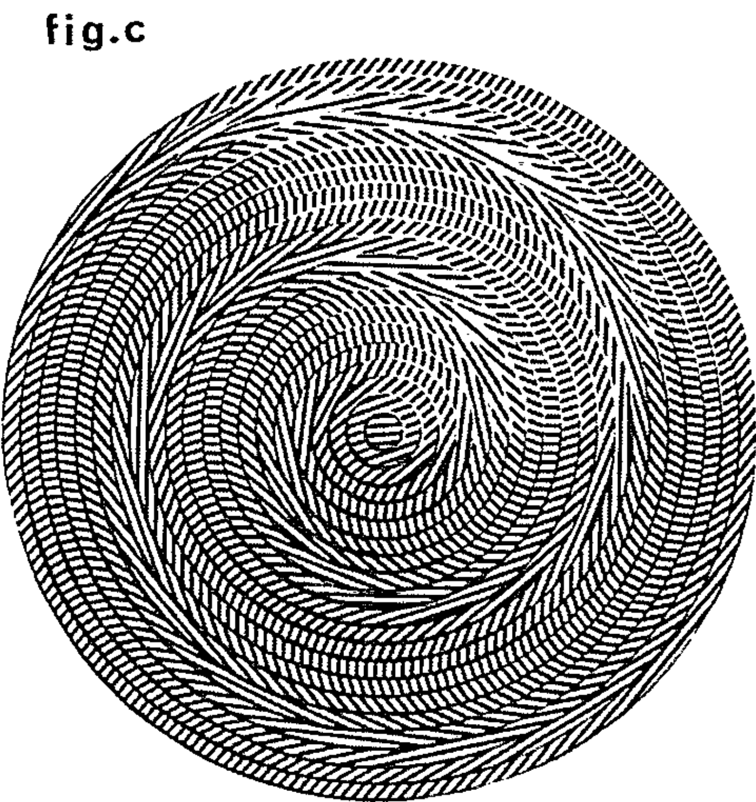
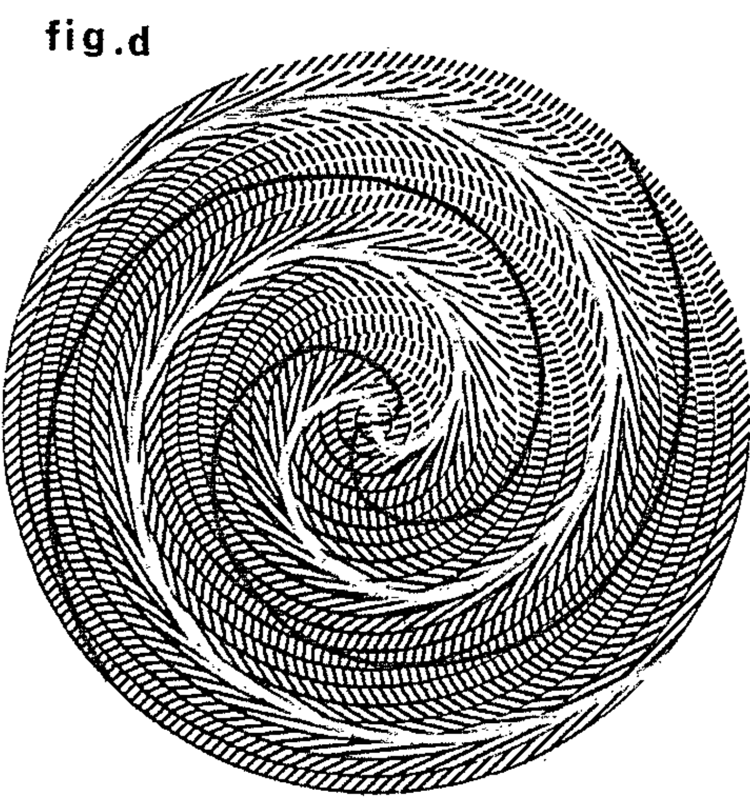
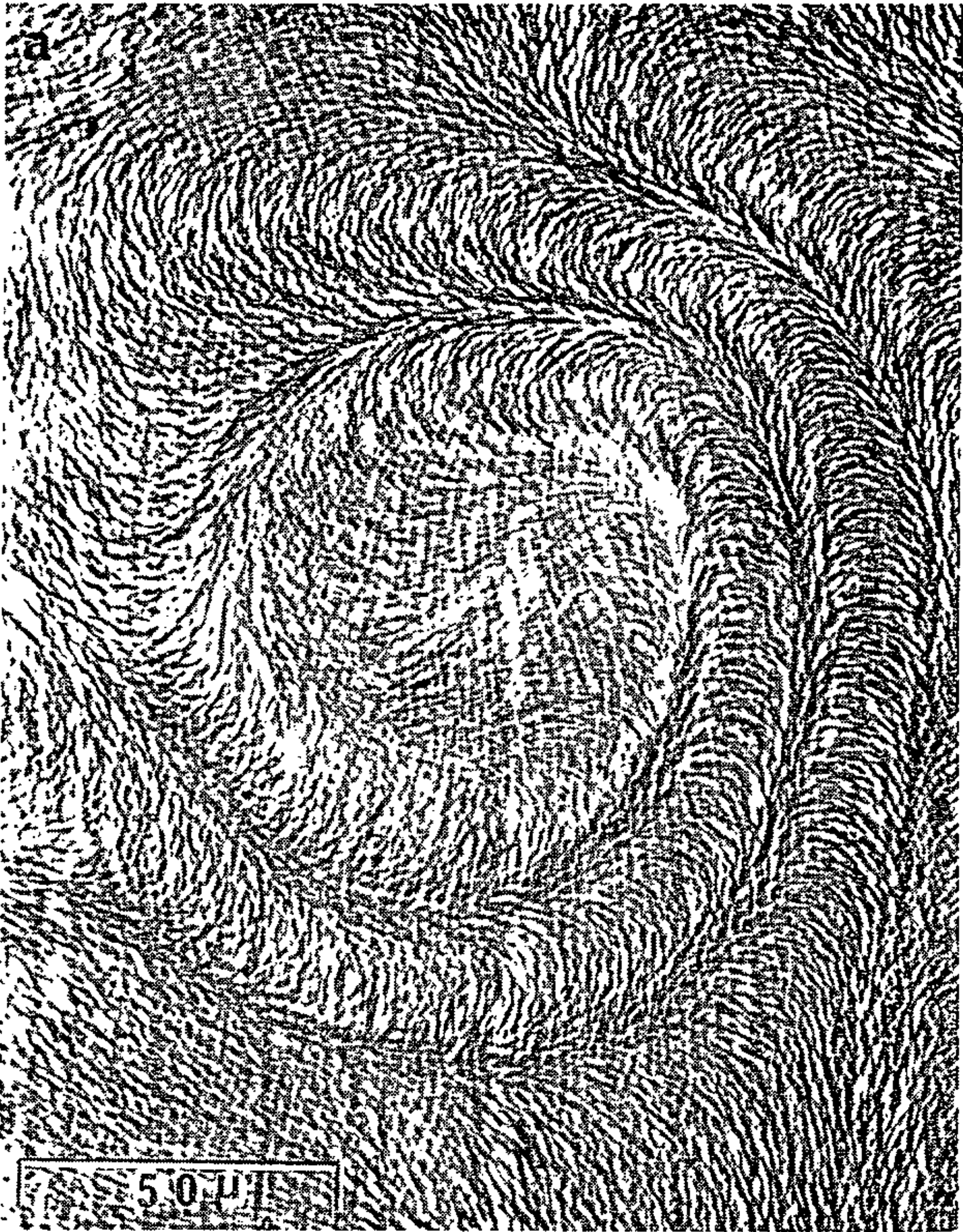
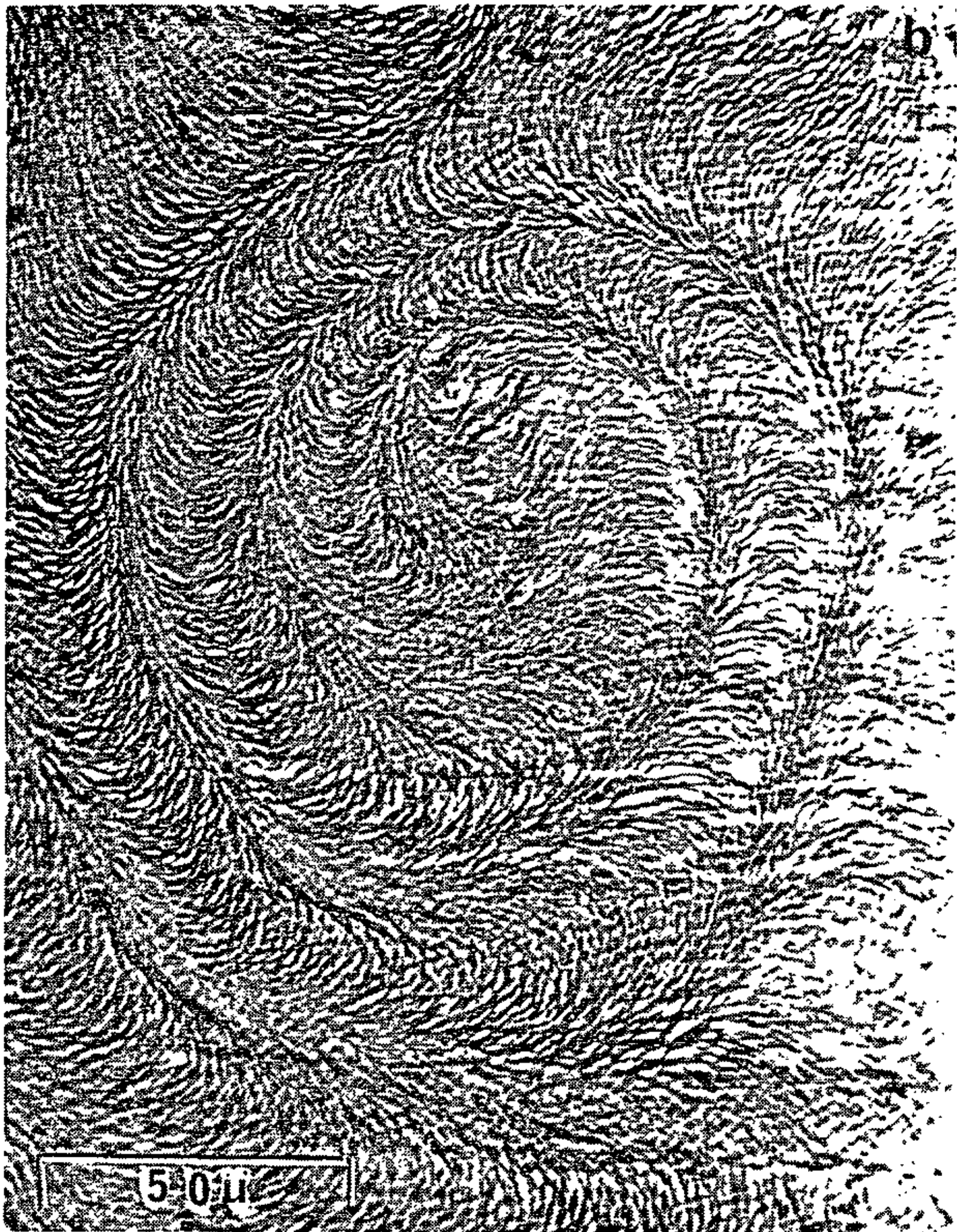
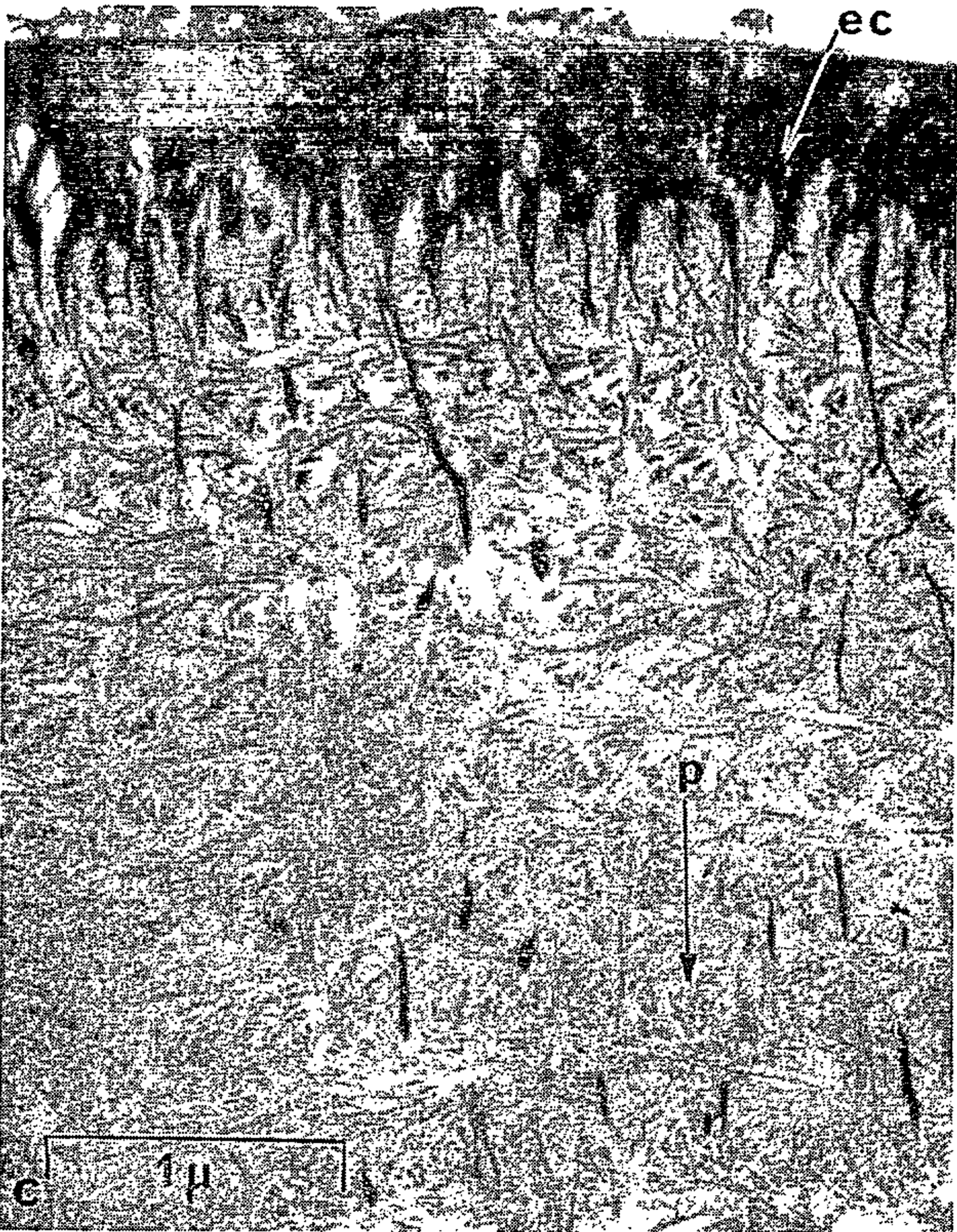


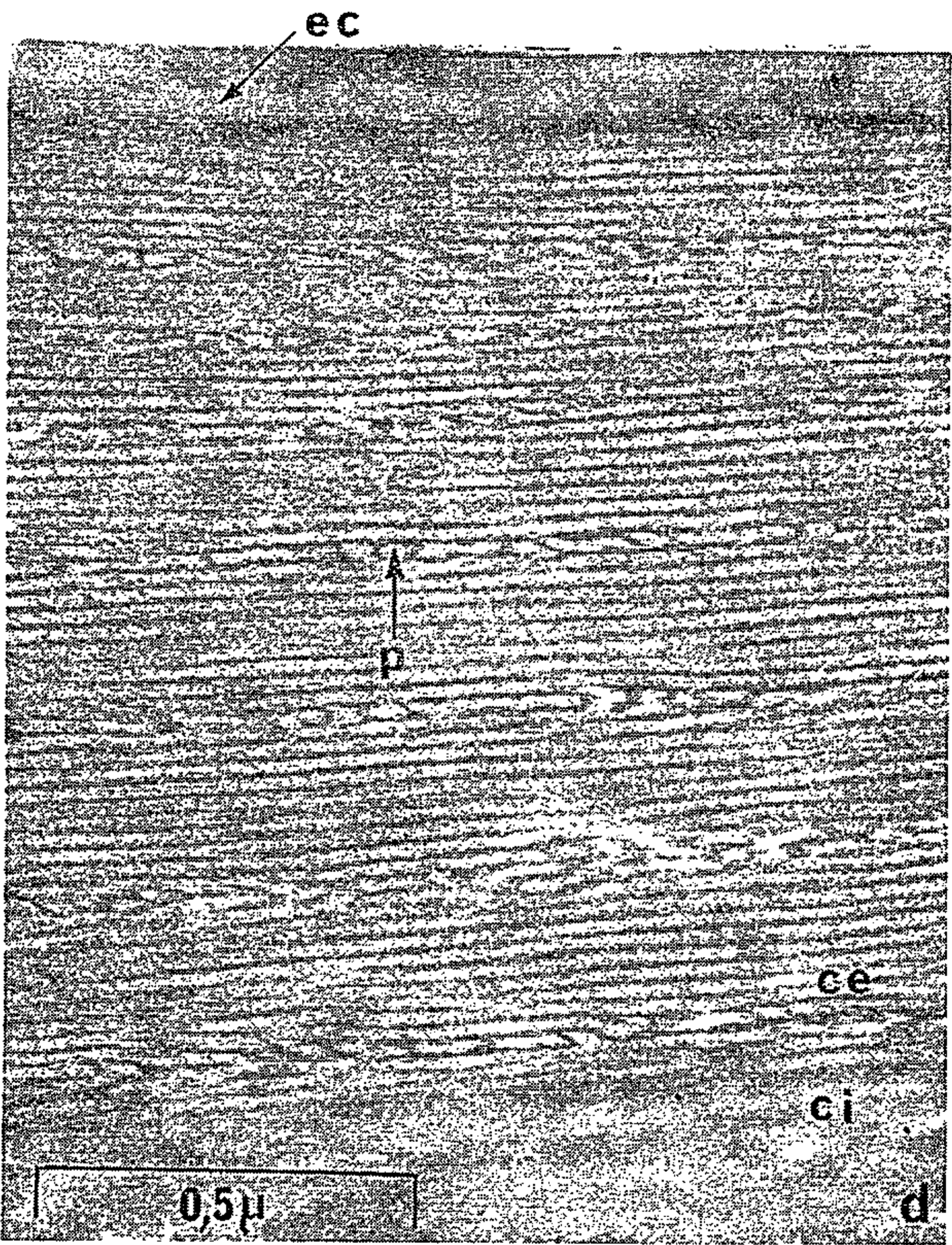
fig.d

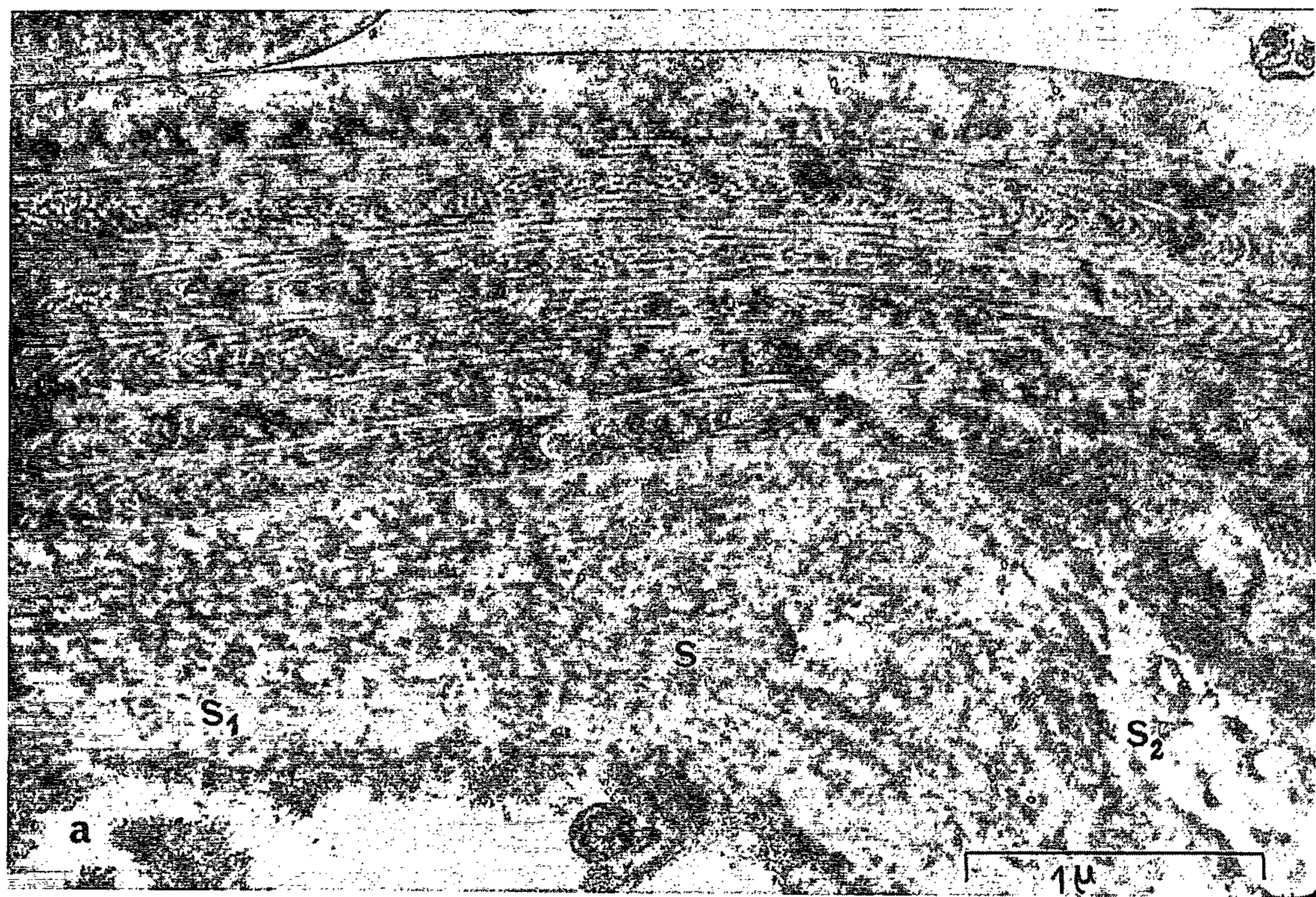



a
5,0 µ

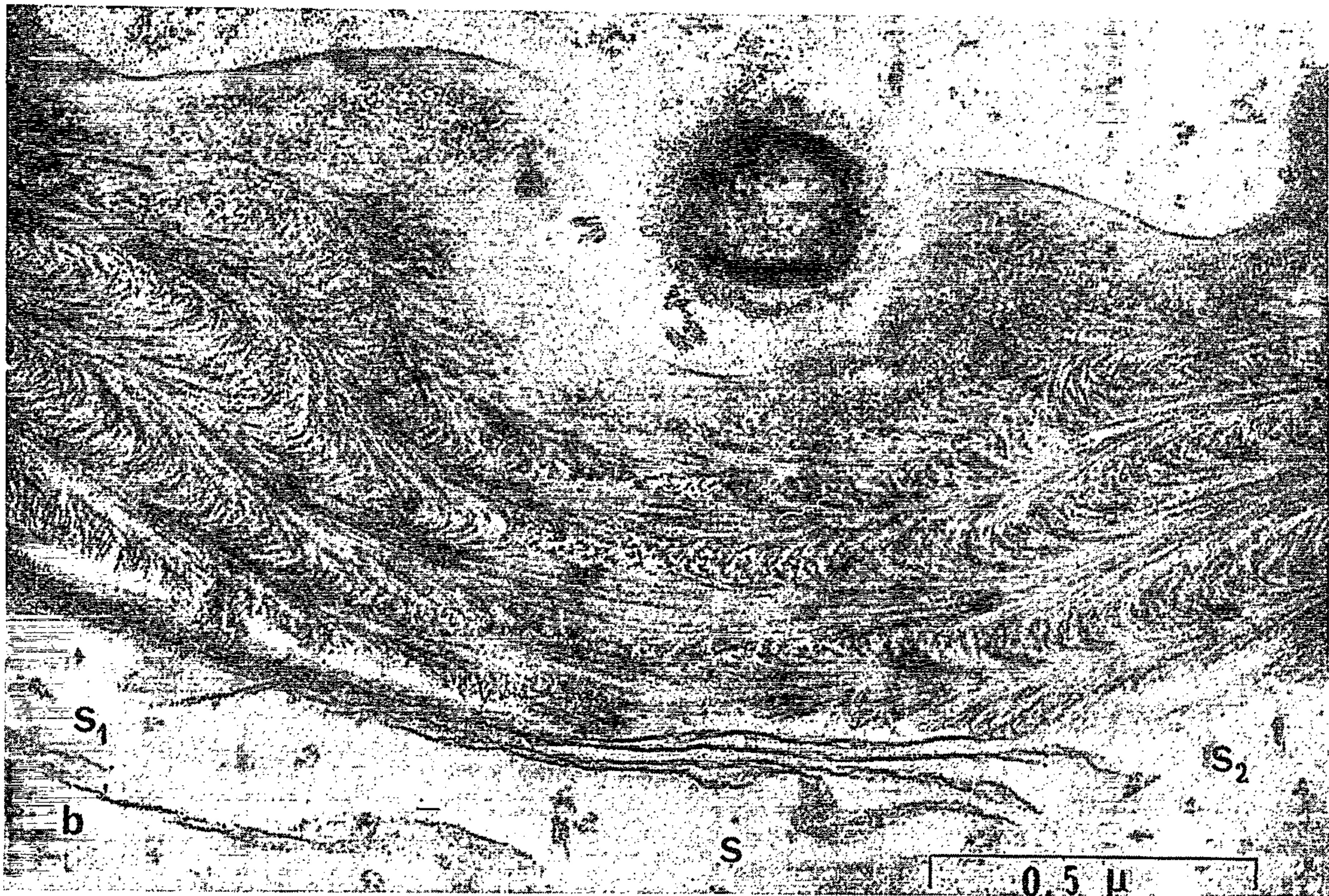

b
5,0 µ


ec
p
c
1 µ


ec
p
ce
ci
0,5 µ
d



S
S_1
S_2
a
1 µ



S_1
S_2
b
S
0.5 µ

Planche III.

Fig. *a* et *b*. — Coupes perpendiculaires à l'axe de deux tubercules de *Carcinus mœnas*, contraste de phase.

Fig. *c*. — Coupe verticale de la cuticule préexuviale de la pince de *Carcinus mediterraneus* quelques temps avant la mue; p, structures perpendiculaires au plan de coupe alternant avec des structures dans le plan de section et montrant des échanges de fibrilles entre plusieurs plans horizontaux; ec, épicuticule (m. électronique).

Fig. *d*. — Couche externe ce de la procuticule de *A. viridis* où ces échanges sont pratiquement nuls; ci, couche interne de la procuticule; ec, épicuticule; p, fibres perpendiculaires au plan de coupe (m. électronique).

Planche IV.

Cuticule de *A. viridis* (m. électronique).

Fig. *a*. — Trois secteurs S, S_1 et S_2 où le plan de coupe est vertical et oblique de part et d'autre de S (cuticule dorsale).

Fig. *b*. — Même situation dans un secteur articulaire.

de celles-ci reste constante dans un plan horizontal et que l'ensemble admet une symétrie axiale autour d'une verticale quelconque ; si l'on note que deux droites parallèles symétriques par rapport à une même verticale ne peuvent être elles-mêmes que verticales ou horizontales, il résulte que la cuticule est faite en tout point de fibrilles dont la direction moyenne est horizontale, la direction verticale étant exclue par *a* et *c*.

Ainsi le modèle proposé au début de cette Note est le seul compatible avec nos observations; il n'exclut pas la possibilité d'échanges de fibres entre deux plans horizontaux puisque seules ont été considérées les directions moyennes des fibrilles dans un petit élément de volume : ces échanges qui existent chez *Carcinus* (*Pl.* III, *fig. c*) sont pratiquement nuls chez *Acanthocyclops* (*Pl.* III, *fig. d*).

Notre modèle est représenté schématiquement sur la figure *b* (*Pl.* II) comme un ensemble de cartes planes superposées où sont tracées des droites parallèles équidistantes, l'angle des droites d'un plan à celles du suivant ayant été choisi arbitrairement égal à 30°, nous l'avons limité par quatre plans obliques déterminant un tronc de pyramide; on observe des séries d'arceaux dont la concavité est inversée dans les sections opposées deux à deux.

Si on limite le modèle par une surface conique de révolution d'axe vertical (*Pl.* II, *fig. c*), les séries d'arceaux apparaissent nettement mais forment deux spirales emboîtées et symétriques l'une de l'autre par rapport à l'axe vertical; nous avons matérialisé sur la figure *d* (*Pl.* II) par deux spirales noires les concavités des arceaux et deux spirales blanches les zones de rebroussement; on observe de telles spirales lorsqu'on effectue des coupes dans des zones tuberculaires, le plan de section étant normal aux axes des tubercules (*Pl.* III, *fig. a* et *b*); en effet, on sait que dans un tubercule, les strates épousent la forme extérieure du tubercule ce qui est

très visible en coupe méridienne (*Pl.* II, *fig. e*) et par conséquent une section (*s*) perpendiculaire à l'axe rencontre des zones de plus en plus superficielles en allant du centre vers la périphérie; on obtient donc sur le plan de coupe une image analogue à celle de la figure *c* (*Pl.* II) avec cette différence que les zones les plus externes de la figure *c* (*Pl.* II) sont les plus profondes; ceci inverse le sens des spirales entre les deux figures. Les spirales d'arceaux (*Pl.* III, *fig. a* et *b*) ont été pour nous le document le plus déterminant pour saisir la disposition spatiale des fibrilles chitinoprotéiques; on peut montrer aisément que les observations (1) à (4) se déduisent logiquement de telles figures.

Ces figures montrent également que la notion de strate est un concept à réviser chez les Arthropodes.

Cette Note permet d'interpréter les figures en arceaux mentionnées dans un grand nombre de travaux dont certains sont déjà très anciens. On a décrit de telles structures chez les Crustacés Décapodes et chez les Copépodes; elles ont été observées également chez les Diplopodes et les Insectes. Des dessins en arceaux ou dispositions fibreuses pennées ou figures en jets d'eau ont été également signalés dans les lamelles osseuses des systèmes haversiens ([1]), dans la couche corticale des ovules de certains poissons Téléostéens ([2]) et dans les chromosomes des Péridiniens ([3]) et de certaines Bactéries ([4]); le modèle que nous donnons ici apporte une interprétation valable pour toutes ces structures biologiques qui n'avaient pas encore été interprétées correctement. Une prochaine publication sera consacrée à leur analyse.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) R. Frank et coll., *Arch. Anat. Micr.*, 44, 1955, p. 191-206.
([2]) K. J. Götting, *Z. Zellf. u. mikr. Anat.*, 66, 1965, p. 405-414.
([3]) G. de Haller, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 627-642.
([4]) P. Giesbrecht, *Zbl. Bakt. I. Abt. Orig.*, 183, 1961, p. 1-44 et 187, 1962, p. 452-498.
([5]) A. G. Richards, *The Integument of Arthropods*, University of Minnesota Press, 1951.
([6]) P. Drach, *Ann. Inst. Océan. Monaco*, 19, 1939, p. 103-392.

(*Laboratoires de Zoologie et de Botanique, E. N. S., 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PROTISTOLOGIE. — *Remarques sur l'incorporation de* ^{35}S *par une Grégarine intestinale d'Insecte Orthoptère.* Note (*) de M. **Jean-Claude Corbel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude de la nutrition de *Gregarina garnhami* Canning (Sporozoaire grégarinomorphe) parasite de *Locusta migratoria* L. (Orthoptère, Acridien), est entreprise à l'aide d'injections de méthionine et de cystéine ^{35}S à l'hôte et par l'incubation de Grégarines dans un milieu de survie (1) contenant ces acides aminés.

Les mesures de radioactivité sont, après broyage, effectuées sur deux fractions : l'une acidosoluble, l'autre précipitable par l'acide trichloracétique. La radioactivité du culot de centrifugation est attribuée à l'incorporation du traceur dans de grosses molécules essentiellement protéiques. La localisation topographique du marquage est suivie par autoradiographie dans les différents stades du développement végétatif du parasite.

Dans les expériences d'incubation en milieu radioactif, la radioactivité de la fraction acidosoluble croît rapidement au cours de la première heure de survie et se stabilise ensuite (*fig.* A). Après 5 mn, 30 mn, 1 h d'incubation dans un milieu de survie additionné de méthionine ^{35}S, la radioactivité de la fraction précipitable extraite de 1 mg (poids « sec ») de Grégarines, reste inférieure au seuil de sensibilité du compteur utilisé (2). Après 18 h, cette fraction présente une radioactivité égale au dixième environ de celle de la fraction acidosoluble.

Les autoradiographies réalisées après injection de cystéine ^{35}S dans l'hémolymphe de l'hôte, montrent les faits suivants :

Dans l'ensemble, la densité des grains révélés est plus importante au niveau de la membrane cytoplasmique que dans le cytoplasme. Dans ce dernier, on ne peut distinguer, à l'échelle microscopique, de zones privilégiées où s'effectuerait l'incorporation du ^{35}S. Dans le noyau, la radioactivité, 24 h après l'injection, est un peu moindre que dans le cytoplasme. Elle est surtout localisée dans les caryosomes.

Dans les stades jeunes de la Grégarine, la densité des grains est plus élevée que dans les stades âgés (*fig.* B). Les jeunes sporadins, libres dans la cavité intestinale et de volume comparable à celui des céphalins, incorporent le ^{35}S aussi vite que ces derniers.

La quantité totale de soufre métabolisé par les Grégarines en un temps donné est fonction du volume de la Grégarine (*fig.* C) : elle augmente rapidement au début de la croissance du parasite et atteint ensuite un palier qui semble se maintenir jusqu'à la syzygie et l'enkystement.

Généralement, le primite d'une association incorpore le soufre plus rapidement que le satellite. Comme son volume est souvent plus grand

que celui du satellite, le primite d'une association incorpore, en un temps donné, une quantité de ^{35}S notablement plus grande que ne le fait le satellite.

Ces quelques observations permettent les conclusions suivantes :

1° La diffusion de la méthionine dans *Gregarina garnhami* placée en survie est rapide. Par contre, l'incorporation de cet acide aminé, où du ^{35}S dont il était porteur, dans une macromolécule est relativement lente.

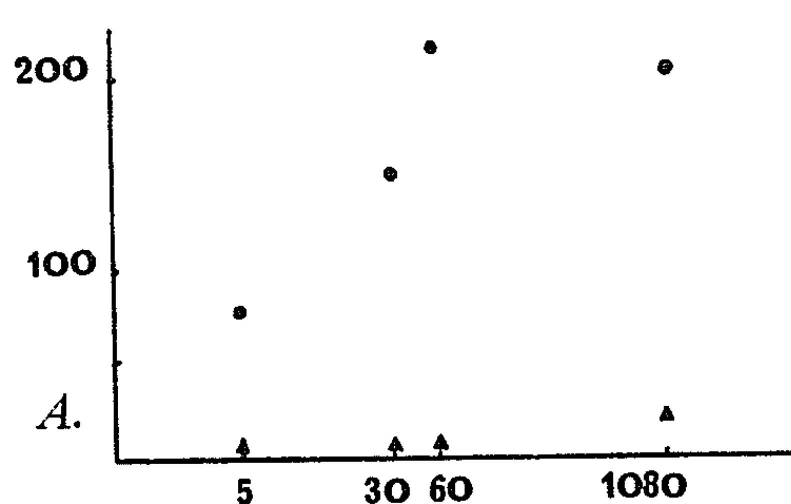


Fig. A.

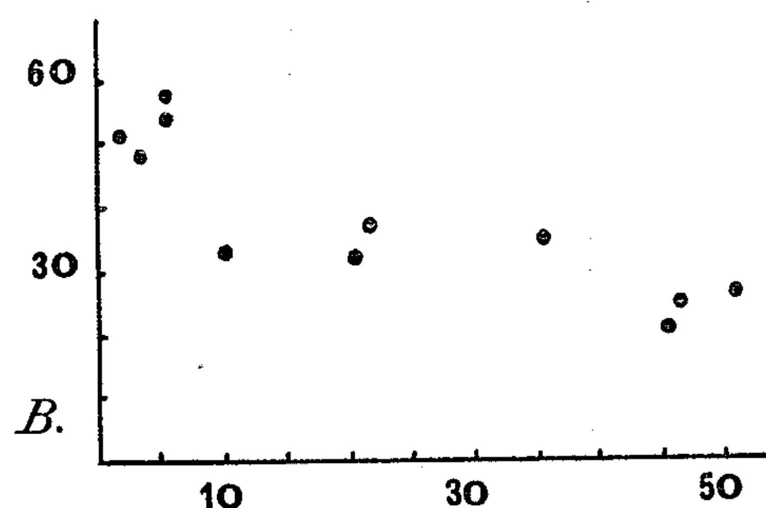


Fig. B.

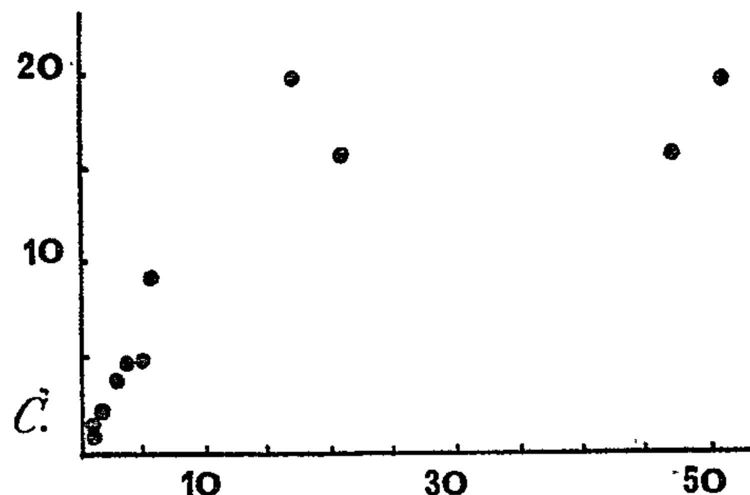


Fig. C.

Fig. A : Radioactivité de la fraction acidosoluble (●) et précipitable (▲) après addition de méthionine au milieu de survie. Abcisses log. : temps en minutes. Ordonnées : activité des fractions en coups par minute. — Fig. B : Vitesse d'incorporation du ^{35}S de la cystéine en fonction du volume des Grégarines. Abcisses : volumes relatifs (évalués sur des coupes sériées et rapportées au volume de la plus petite Grégarine étudiée, de volume 1). Ordonnées : nombre de grains d'argent révélés par unité de volume. — Fig. C : Quantité de ^{35}S incorporée 24 h après l'injection de cystéine à l'hôte, en fonction du volume des Grégarines. Abcisses : volumes relatifs. Ordonnées : radioactivités relatives (évaluées par comptage des grains sur des coupes sériées et rapportées à la radioactivité la plus faible de valeur 1).

2° La distribution des zones radioactives des Grégarines après injection du métabolite à l'hôte, est en accord avec celle des radicaux sulfhydriles et disulfures des protéines révélés par les méthodes histochimiques usuelles : procédé de Chévremont et Frédéric par le ferricyanure ferrique (1943); procédé de Barnett et Seligman par le DDD (1952), les deux réactions étant précédées ou non d'une réduction par le sulfure d'ammonium.

3° Les stades jeunes (céphalins, sporadins, petites associations) incorporent le ^{35}S plus rapidement que les stades âgés. Néanmoins, ces derniers, incorporent, toutes choses égales par ailleurs, plus de ^{35}S que les jeunes stades, en raison de leur volume.

4° L'épimérite ne semble pas jouer un rôle primordial dans l'incorporation du soufre. Les stades végétatifs libres puisent cet élément directement dans la lumière intestinale. Il s'agit donc, dans ce cas précis, de spoliation plutôt que de parasitisme.

5° La fixation du soufre issu de la cystéine est plus intense chez les gamontes femelles que chez les mâles.

La rapidité de pénétration de l'acide aminé marqué suggère une diffusion du métabolite dissous au travers de la membrane (osmotrophie). Toutefois, seules des autoradiographies à l'échelle des ultrastructures permettraient de préciser ce point. L'existence de phénomènes d'endocytose (pinocytose et phagocytose) est en effet probable chez les Grégarinomorphes [(3), (4)].

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) J-C. Corbel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1245.

(2) Compteur Tracerlab.

(3) R. Loubatières, *Ann. Sc. Nat. Zool. Biol. An.*, 2e sér., 17, 1955, p. 73-201.

(4) E. Vivier et J. Schrevel; *J. Microsc.*, 3, n° 6, 1964, p. 651-670.

(*Laboratoire de Biologie animale du S. P. C. N.,*
12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *L'hypertrophie compensatrice de la thyroïde n'est bloquée ni par la castration, ni par l'adrénalectomie complète.* Note (*) de M. **Vratislav Schreiber** et Mlle **Vlasta Kmentová**, présentée par M. Robert Courrier.

Ni la castration, ni l'adrénalectomie complète, du rat mâle ne diminuent le degré de l'hypertrophie compensatrice de la glande thyroïde après hémithyroïdectomie. Comme l'hypertrophie compensatrice de la surrénale après une hémisurrénalectomie, autant que l'hypertrophie compensatrice de l'ovaire après une hémicastration, sont bloquées par la thyroïdectomie, les résultats de ces expériences témoignent en faveur de l'hypothèse de la situation spéciale et privilégiée de la fonction thyréotrope de l'adénohypophyse du Rat.

Dans les expériences antérieures, nous avons montré que : 1° on peut bloquer l'hypertrophie compensatrice des surrénales après hémisurrénalectomie par un déficit des hormones thyroïdiennes (1); 2° on ne peut pas bloquer l'hypertrophie de la thyroïde après méthylthiouracile par la surrénalectomie, ni unilatérale (1), ni totale (2); 3° on peut bloquer l'hypertrophie compensatrice de l'ovaire restant après une hémicastration par un déficit des hormones thyroïdiennes (3); 4° on ne peut pas bloquer l'hypertrophie de la thyroïde après méthylthiouracile par castration unilatérale, ni totale (3); 5° la réaction trophique et métabolique de l'adénohypophyse est maximale après la thyroïdectomie, moyenne après la castration, et minimale après la surrénalectomie (4); 6° on peut partiellement bloquer l'hypertrophie de l'adénohypophyse après la castration par la thyroxine, mais on ne peut pas bloquer l'hypertrophie de l'adénohypophyse après méthylthiouracile par la testostérone (5). D'après ces résultats, nous avons proposé l'hypothèse de la « position spéciale et privilégiée » de la fonction thyréotrope de l'adénohypophyse du Rat.

Comme, dans les expériences antérieures, la fonction thyréotrope adénohypophysaire était évaluée d'après l'hypertrophie thyroïdienne, ou adénohypophysaire, dans un déficit total des hormones thyroïdiennes (après le méthylthiouracile ou la thyroïdectomie), il était nécessaire de réexaminer ces relations en cas d'un déficit partiel des hormones thyroïdiennes, après une hémithyroïdectomie. Shellabarger (6) a montré que la combinaison de plusieurs hémiglandectomies ne modifie pas le degré des hypertrophies compensatrices individuelles. Nos expériences antérieures montrent que le déficit total des hormones thyroïdiennes bloque l'hypertrophie compensatrice des surrénales et des ovaires; il restait à voir, si la surrénalectomie, ou la castration complète, bloquent la réaction thyréotrope adénohypophysaire à un déficit partiel des hormones thyroïdiennes (après une hémithyroïdectomie).

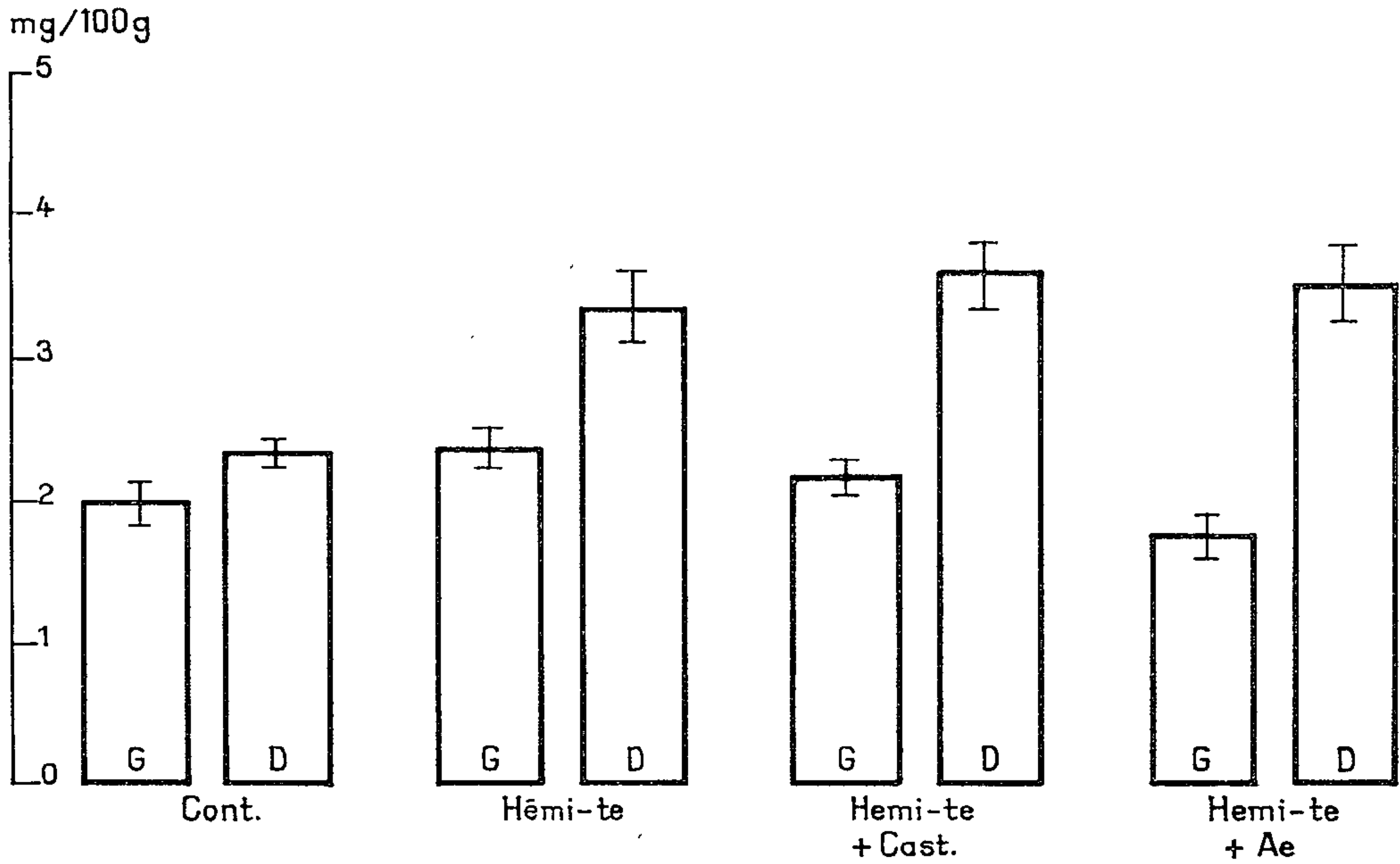
Matériel et méthode. — 40 rats mâles (Wistar, Velaz, Prague), de poids initial 200-250 g, ont été divisés en quatre groupes : 1° contrôles, 2° hémithyroïdectomie gauche, 3° hémithyroïdectomie gauche + castration

complète et 4° hémithyroïdectomie gauche + surrénalectomie complète. Les animaux ont été nourris par le régime du laboratoire (diète Larsen), avec de l'eau *ad libitum*; la température était 23 ± 2°C; illumination du jour. Les opérations ont été faites avec une anésthésie à éther et les animaux ont été sacrifiés 14 jours après intervention. Le poids des hypophyses et des lobes thyroïdiens individuels était déterminé, dans les groupes hémithyréoïdectomisées du lobe gauche après l'opération, du lobe droit après sacrifice des animaux.

Résultats. — Les résultats sont exposés sur le tableau I et sur la figure. Ni la surrénalectomie, ni la castration complète, ne diminuent le degré de l'hypertrophie compensatrice du lobe droit de la thyroïde après une hémithyroïdectomie gauche.

TABLEAU I.

Groupe.		Contrôle.	Hémithyroïdectomie seule.	Hémithyroïdectomie + castration.	Hémithyroïdectomie + surrénalectomie.
Nombre des animaux		10	10	10	10
Poids (g).	initial	217 ± 3,8	211 ± 2,6	217 ± 3,4	209 ± 3,6
	final	260 ± 5,7	245 ± 5,0	237 ± 4,2	238 ± 10,3
Hypophyses.	mg	7,3 ± 0,28	6,5 ± 0,43	8,0 ± 0,36	8,3 ± 0,33
	mg/100 g	2,82 ± 0,08	2,66 ± 0,17	3,35 ± 0,10	3,50 ± 0,13
Thyroïde lobe gauche.	mg	5,1 ± 0,35	5,0 ± 0,31	4,8 ± 0,24	3,6 ± 0,32
	mg/100 g	1,96 ± 0,12	2,37 ± 0,14	2,20 ± 0,10	1,74 ± 0,14
Thyroïde lobe droit.	mg	6,0 ± 0,19	8,1 ± 0,54	8,4 ± 0,46	8,6 ± 0,73
	mg/100 g	2,33 ± 0,08	3,32 ± 0,23	3,57 ± 0,21	3,50 ± 0,24



Les poids relatifs (mg/100 g poids corporel) des lobes gauches (G) et droits (D) des glandes thyroïdes chez les animaux contrôlés (CONT.) et 14 jours après la hémithyroïdectomie seule (HÉMI-TE), ou en combinaison avec la castration (HÉMI-TE + CAST), ou avec la surrénalectomie (HÉMI-TE + AE). L'hypertrophie compensatrice des lobes droits n'est pas bloquée par la castration ni par la surrénalectomie.

Discussion. — Les résultats de ces expériences montrent — en combinaison avec les résultats antérieurs — que le déficit total des hormones thyroïdiennes bloque la réaction adénohypophysaire au déficit des hormones surrénaliennes et sexuelles; au contraire, le déficit total des hormones surrénaliennes ou sexuelles ne bloque pas la réaction thyréotrope de l'adénohypophyse au déficit total ou partiel des hormones thyroïdiennes. Le servomécanisme thyréostatique est préservé même en sacrifiant les servomécanismes adrénostatique et gonadostatique. Le fait que le métabolisme total dépende des hormones thyroïdiennes est probablement la cause principale de cette position spéciale et privilégiée de la fonction thyréotrope de l'adénohypophyse.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) V. Schreiber et V. Kmentová, *Sborník lék.* (Prague), 61, 1959, p. 253.
(2) V. Schreiber et V. Kmentová, *Folia Biol.* (Prague), 11, 1965, p. 222.
(3) V. Schreiber et V. Kmentová, *Physiol. Bohemosl.*, 13, 1964, p. 554.
(4) V. Schreiber et V. Kmentová, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4151.
(5) V. Schreiber et V. Kmentová, *Physiol. Bohemoslov.*, 14, 1965, p. 332.
(6) C. Shellabarger, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 124.

(Laboratoire d'Endocrinologie et Métabolisme, IIIe Clinique médicale, Faculté de Médecine, Université Charles Prague, Tchécoslovaquie.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Interaction des hormones gonadotropes et de l'utérus dans le maintien du tissu lutéal ovarien chez la Truie* [1]. Note [*] de MM. LLOYD-LEE ANDERSON, PIERRE-CLAUDE LÉGLISE, FRANÇOIS DU MESNIL DU BUISSON et PIERRE ROMBAUTS, présentée par M. Robert Courrier.

Sur des truies hypophysectomisées et hystérectomisées des extraits acétoniques d'hypophyse ovine, HCG et même LH purifié maintiennent l'activité du corps jaune jusqu'à 20 jours. A 27 jours, la régression est déjà nette. La présence de l'utérus empêche l'utilisation de l'hormone lutéinisante par l'ovaire.

On sait que l'ablation totale de l'utérus durant la phase lutéale entraîne, chez la Truie, la persistance des corps jaunes [[2], [3]] mais que cette persistance est liée à la permanence de la sécrétion de l'hypophyse [4].

La disparition cyclique des corps jaunes après hystérectomie, puis greffe d'un segment d'utérus sur le péritoine pariétal, démontre l'existence d'un contrôle du corps jaune s'opposant à l'action lutéotrope de l'hypophyse [[5], [6]].

On pouvait penser que la substance utérine intervenait au niveau de la production d'hormone hypophysaire, mais l'un de nous, à la suite d'expériences montrant le caractère local de l'action utérine sur l'ovaire [[7], [8]], avait émis l'hypothèse que l'utérus contrôlait, non pas la production des hormones gonadotropes par l'hypophyse, mais leur utilisation par l'ovaire. C'est cette hypothèse que nous avons cherché à vérifier.

Nos animaux expérimentaux sont des truies multipares de 120 à 150 kg de race Large White. L'œstrus est contrôlé deux fois par jour : J_0 est le jour où la truie accepte le chevauchement du verrat. Toutes les truies ont été hypophysectomisées par voie frontale sub-orbitaire [9]; les animaux opérés reçoivent une dose journalière décroissante de cortisone [10].

Sachant que le corps jaune cyclique persiste au moins 14 jours, indépendamment de la présence de l'hypophyse [4], nous avons toujours commencé le traitement hormonal à J_{12} sur des truies hypophysectomisées entre J_3 et J_5.

Les différents lots sont constitués par une ou plusieurs *truies dont l'utérus est resté intact* et le même nombre de *truies hystérectomisées* entre J_{10} et J_{12}. Les unes et les autres *subissent les mêmes injections journalières d'hormones gonadotropes.*

Résultats. — Les résultats sont observés à J_{20}, moment où nous savons que le corps jaune cyclique est involué en cas d'hypophysectomie sans apport gonadotrope exogène, que les truies soient hystérectomisées ou non.

1. Les truies hystérectomisées traitées, aussi bien avec la poudre acétonique d'hypophyse de mouton (250 mg/jour) qu'avec la gonadotropine

chorionique humaine (HCG, 1000 U. I./jour) ([11]), portent des corps jaunes florides beaucoup plus volumineux que des corps jaunes de cycles normaux au maximum de leur croissance (tableau I).

TABLEAU I.

État des corps jaunes à J_{20} après traitement avec un extrait hypophysaire ou H.C.G.

Traitement.	Numéro de l'animal.	Hypophysectomie.	Hystérectomie.	Début de traitement.	Résultats. Prélèvement.	Poids moyen corps jaunes (mg).	Concentration en progestérone (μg/g).	Aspect.
Hypophyse de mouton (250 mg/jour, poudre acétonique)	2162	J_3	J_{11}	J_{12}	J_{20}	761	34	Florides
	2071	J_4	–	J_{12}	J_{20}	224	6	Régressés
HCG (1 000 U. I. par jour)	2049	J_5	J_{12}	J_{12}	J_{20}	708	60	Florides
	2108	J_3	–	J_{12}	J_{20}	518	13,5	Pâles et durs

La concentration du tissu lutéal en progestérone est du même ordre que celle de corps jaunes en pleine phase d'activité ([12]).

Inversement, les deux truies dont l'utérus est intact (2071 et 2108) montrent des corps jaunes pâles et fermes en train de régresser : leur contenu en progestérone est faible; pourtant leur poids relativement élevé semble indiquer une certaine stimulation avant la phase de régression.

2. Les huit truies traitées avec LH à la dose de 5 mg/jour ([13]) ont donné des résultats plus nets encore (tableau II).

TABLEAU II.

État des corps jaunes à J_{20} après traitement avec LH.

Traitement.		Numéro de l'animal.	Hypophysectomie.	Hystérectomie.	Début de traitement.	Résultats. Prélèvement.	Poids moyen corps jaunes (mg).	Concentration en progestérone (μg/g).	Aspect.
Utérus enlevé ..	LH Armour (5 mg/jour)	2033	J_{10}	J_{10}	J_{12}	J_{20}	359	20	Florides
		2183	J_4	J_{12}	J_{12}	J_{20}	439	41	»
		2159	J_3	J_{10}	J_{10}	J_{20}	458	40	»
	LH NIH (5 mg/jour)	2263	J_3	J_{12}	J_{12}	J_{20}	546	84	»
Utérus présent .		2235	J_3	–	J_{12}	J_{21}	75	2	Régressés
	LH Armour (5 mg/jour)	2211	J_{10}	–	J_{12}	J_{21}	61	–	»
		2090	J_3	–	J_{12}	J_{20}	244	–	Fermes et blancs
		2156	J_5	–	J_{12}	J_{20}	184	5	»

Alors que le poids moyen des corps jaunes de truies hystérectomisées est compris entre 359 et 546 mg avec une concentration en progestérone comprise entre 20 et 84 μg/g, celui des corps jaunes des truies non hysté-

rectomisées est inférieur à 244 mg et, dans deux cas, à 75 mg (moins de 5 μg/g de progestérone). L'aspect des corps jaunes est totalement différent dans les deux séries : rose-rouges, mous, pulpeux et bien vascularisés dans le premier cas, fermes, blanchâtres en surface, section beige à ocre dans le deuxième.

L'effet lutéotrophique de LH sur les corps jaunes de la truie hystérectomisée est donc absolument certain entre J_{12} et J_{20}.

3. Inversement la prolongation du traitement gonadotrope sur les mêmes animaux n'a pas permis le maintien des corps jaunes, tels qu'ils se trouvaient à J_{20} (tableau III).

TABLEAU III.

État des corps jaunes à J_{27} et J_{33} après traitement gonadotrope.

Numéro de l'animal.	Hypophysectomie.	Hystérectomie.	Traitement.	Poids moyen et concentration en progestérone des corps jaunes. Premier prélèvement.		Deuxième prélèvement.	
2049.....	J_5	J_{12}	HCG 1000 U.I./jour depuis J_{12}	J_{20}	Corps jaunes florides de 708 mg (60 μg/g)	J_{27}	Corps jaunes pâles 355 mg (39 μg/g)
2183.....	J_4	J_{12}	LH Armour 5 mg/j depuis J_{12}	J_{20}	Corps jaunes florides de 439 mg (41 μg/g)	J_{27}	Rose pâle 199 mg (11 μg/g)
2263.....	J_3	J_{12}	LH NIH 5 mg/j depuis J_{12}	J_{20}	Corps jaunes florides de 546 mg (84 μg/g)	J_{27}	Roses et mous 400 mg (42,7 μg/g)
2162.....	J_7	J_{11}	Hypophyse de mouton 250 mg depuis J_{12}	J_{20}	Corps jaunes florides de 761 mg) (34 μg/g)	J_{29}	Corps jaunes fermes et blancs 144 mg (14 μg/g)
2033.....	J_{10}	J_{10}	LH Armour 5 mg/j depuis J_{12}	J_{20}	Corps jaunes florides de 359 mg (20 μg/g)	J_{33}	Corps jaunes de 15 mg complètement régressés
2065.....	J_{12}	J_6	Hypophyse de mouton 500 mg/j J_{12}-J_{20} 250 mg/j J_{20}-J_{33}	J_{20}	Corps jaunes florides de 600 mg	J_{33}	Corps jaunes de 120 mg, régressés

En conclusion, d'une part nous avons retrouvé l'effet lutéostimulant de HCG déjà décrit par Brinkley, Norton et Nalbandov ([14]) sur des truies dont l'hypophyse est bloquée par un progestatif.

D'autre part, comme chez la Vache ([15]) et la Brebis ([16]) et à l'inverse de ce qui se passe chez la Ratte ([17]), LH exerce sur le corps jaune de la truie un effet stimulant certain. Même si cet effet est de courte durée, on peut imaginer qu'il permet aux corps jaunes de persister dans les conditions physiologiques du début de la gestation entre le J_{14} et le J_{20} où un facteur placentaire ou hypophysaire nouveau prendrait le relais de LH.

Les résultats négatifs obtenus avec cinq truies hypophysectomisées et hystérectomisées traitées avec de la prolactine bovine ou porcine ([18]) tendraient à faire penser que la prolactine n'a pas, chez le porc, une action lutéo-stimulante comme chez la Ratte ([19]) ou la Brebis ([16]). Une étude

des conditions physiologiques du début de la gestation est encore nécessaire pour en décider.

Quant à l'interaction utérus-hypophyse, notre expérience démontre clairement que, en dehors de toute production de LH endogène, la présence de l'utérus empêche *l'utilisation de l'hormone lutéo-stimulante* par le corps jaune.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de A. Locatelli et Bernadette Lebout.

(2) F. DU MESNIL DU BUISSON et L. DAUZIER, *Ann. Zootechn.*, série D, suppl. 8, 1959, p. 147.

(3) L. L. ANDERSON, R. L. BUTCHER et R. M. MELAMPY, *Endocrinol.*, 69, 1961, p. 571.

(4) F. DU MESNIL DU BUISSON et P. C. LÉGLISE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 261.

(5) F. DU MESNIL DU BUISSON et P. ROMBAUTS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4984.

(6) L. L. ANDERSON, R. L. BUTCHER et R. M. MELAMPY, *Nature*, 198, 1963, p. 311.

(7) F. DU MESNIL DU BUISSON, *Ann. Biol. Bioch. Biophys.*, 1, 1960, p. 105.

(8) F. DU MESNIL DU BUISSON, *Proc. second Intern. Congress Endocrinol.*, Londres, 1964, Int. Cong. Séries 83, Excerpta Med. Foundation, p. 680.

(9) F. DU MESNIL DU BUISSON, P. C. LÉGLISE et J. P. CHODKIEWICZ, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 4, 1964, p. 229.

(10) En intramusculaire, de 125 à 25 mg de cortisone par jour du 1er au 6e jour après l'opération.

(11) Nobigonan des Établissements Organon.

(12) C. W. DUNCAN, A. M. BOWERMAN, W. R. HEARN et R. M. MELAMPY, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 104, 1960, p. 17.

(13) LH Armour ou LH-NIH-S_7 (bovine). Le Docteur A. E. Wilhelmi et le National Institute of Health nous ont donner une quantité importante de LH.

(14) H. J. BRINCLEY, H. W. NORTON et A. V. NALBANDOV, *Endocrin.*, 74, 1964, p. 14.

(15) N. R. MASON et K. SAVARD, *Endocrin.*, 74, 1964, p. 664.

(16) R. DENAMUR et P. MAULÉON, Communication personnelle.

(17) I. ROTHCHILD, *Proc. second Int. Cong. Endocrin.*, Londres, 1964, Excerpta Medica Cong., Séries 83, p. 686.

(18) Le Docteur G. W. Duncan ainsi que la Société Byla nous ont donné la prolactine.

(19) W. R. LYONS, M. E. SIMPSON et H. M. EVANS, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 52, 1943, p. 134.

(L.-L. A. : *Iowa State University, Ames, Iowa,*
Centre National de Recherche zootechnique,
Domaine de Vilvert, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Étude des réactions d'orientation latérale chez les larves du 5e stade et les adultes mâles du Criquet migrateur,* Locusta migratoria migratorioides *(R. et F.), phase gregaria (Insecte Orthoptéroïde, Acridoidea).* Note (*) de M. **Pierre Cassier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le pourcentage des Criquets qui s'orientent perpendiculairement aux rayons lumineux (photoménotaxie) est d'autant plus élevé que l'intensité lumineuse est plus forte et que la température ambiante est plus faible. Tout comme le thermopreferendum, ce pourcentage croît au cours de l'ontogenèse et lors de la maturation sexuelle. La réalisation des réactions photoménotaxiques exige l'intégrité des surfaces oculaires et ocellaires.

Dans la nature, tout comme au laboratoire, les Acridiens présentent à l'égard de la lumière de fréquentes réactions photoménotaxiques dorsales ou latérales. Si les réactions dorsales ne se manifestent que durant le vol (elles compensent les effets du roulis), les réactions latérales sont caractéristiques des Acridiens au repos et constituent l'une des particularités saillantes de leur comportement [(1), (4) à (7), (9)]. Lorsque la température ambiante est peu élevée, les Criquets réalisent une surface d'exposition maximale en plaçant l'axe de leur corps perpendiculairement aux rayons solaires. Ils peuvent à l'extrême se coucher sur le sol et abaisser la patte postérieure dont l'ombre se projette sur l'abdomen. Dès que la température s'élève, les Criquets abandonnent progressivement cette attitude et échappent partiellement à l'action calorique des radiations solaires en s'orientant parallèlement à celles-ci. Grâce à ces réactions d'orientation les Criquets contrôlent partiellement leur température interne : le seul changement d'attitude peut entraîner des variations de 2,5 à 4°C de la température corporelle (1).

Fraenkel [(5), (6)], chez *Schistocerca gregaria*, constate que ces réactions sont très rapides, qu'elles peuvent être déclenchées par la lumière froide seule, qu'elles persistent chez les Insectes aveuglés et qu'après vernissage d'un seul des deux yeux composés ces Criquets exposent toujours, à la lumière, leur côté intact. Il pense que ces réactions sont dues essentiellement à une perception thermique corporelle mais ne précise pas de manière explicite le rôle des exitations oculaires. Il parle de *photoménotaxie* ou de *phototélotaxie* selon que les Criquets s'orientent perpendiculairement ou parallèlement aux rayons lumineux. Par contre, Volkonsky (9) insiste sur le rôle capital des excitations oculaires. Il abandonne les dénominations de Fraenkel car il est frappé par l'immobilisation qui accompagne ces réactions. Il désigne cet état « d'immobilité orientée » par le terme de *photoacinèse* et parle de *photoménacinèse* ou de *phototélacinèse* selon que l'axe des Criquets est perpendiculaire ou parallèle aux rayons lumineux. Nous adopterons la nomenclature de Fraenkel, car l'état d'immobilité induit par la lumière froide n'est pas durable.

Nous envisagerons ci-dessous l'action des facteurs externes et internes (température, intensité lumineuse, âge, maturité sexuelle) sur les réactions d'orientation latérale des larves du 5e stade et les adultes mâles du Criquet migrateur, *Locusta migratoria migratorioides* (R. et F.), phase grégaire, ainsi que le rôle des yeux composés et des ocelles.

Le mode d'élevage et les méthodes expérimentales utilisées ont fait l'objet d'une description détaillée dans un mémoire précédent ([3]). Au cours de ces expériences réalisées en chambre noire à 18, 22, 28 ou 35°C, les Criquets sont placés un à un dans un faisceau de lumière froide, blanche et parallèle (sans gradient) dont l'éclairement peut prendre neuf valeurs entre 1 et 2 000 lx. Chaque expérience est répétée sur un minimum de 25 animaux.

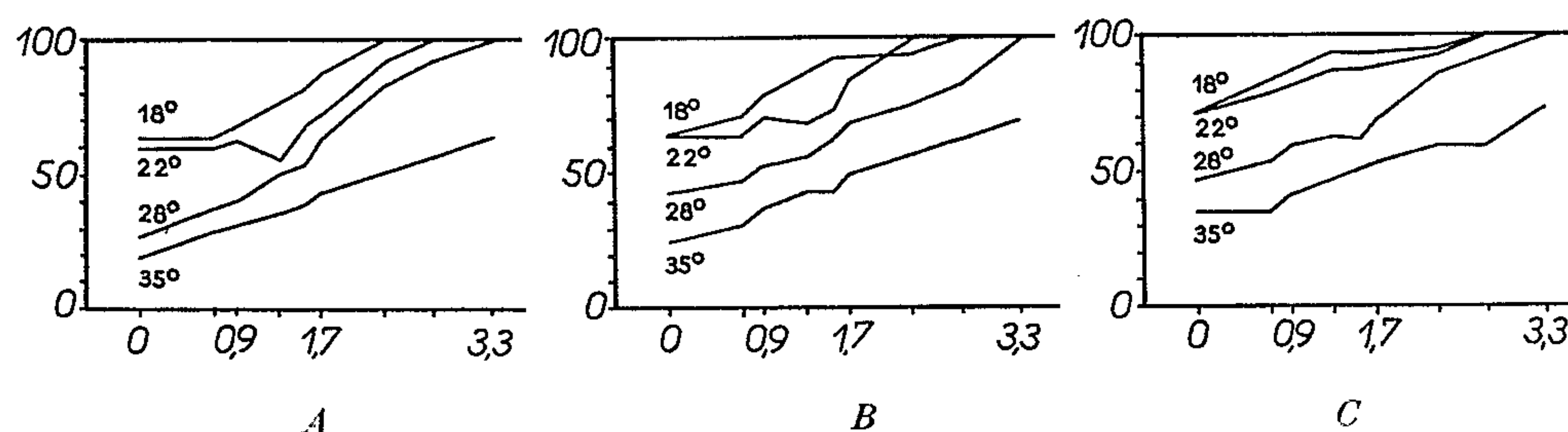


Fig. 1. — Influence de l'intensité lumineuse et de la température sur les réactions d'orientation latérale des larves du 5e stade (*A*) (au milieu de leur intermue) et des adultes mâles non mûrs (*B*) (âgés de 12 à 20 jours) ou en activité sexuelle (*C*) (âgés de plus de quatre semaines) du Criquet migrateur. En abscisse : logarithmes des éclairements; en ordonnée : pourcentage des Criquets photoménotaxiques.

Résultats expérimentaux. — Entre 1 et 2 000 lx, quels que soient la température ambiante ou l'état physiologique des Criquets, le pourcentage des animaux photoménotaxiques augmente avec l'intensité lumineuse. L'action de ce facteur n'a été étudiée ni par Fraenkel ni par Volkonsky, car ils utilisaient comme seule source lumineuse le rayonnement solaire direct, c'est-à-dire des éclairements compris entre 50 et 80 000 lx. Dans ces conditions, la réactivité photoménotaxique est très impérieuse ([9]).

Pour chacune des neuf intensités lumineuses considérées, le pourcentage des animaux photoménotaxiques est d'autant plus élevé que la température ambiante est plus basse (*fig.* 1). Puisque dans nos expériences, la température interne des Criquets et la température ambiante sont en équilibre, nous pouvons affirmer que ces Criquets adoptent d'autant plus facilement la posture photoménotaxique que leur température corporelle est plus faible.

En conditions physiques constantes, le pourcentage des Criquets photoménotaxiques augmente lors de la mue imaginale et de la maturation sexuelle.

Il nous est possible d'interpréter ces deux derniers résultats, car nous savons que le thermopreferendum des Acridiens s'élève au cours du dévelop-

pement larvaire ([2]) et lors de la maturation sexuelle [([8]), ([9])]. Aussi, que ce soit à 18, 22, 28 ou 35°C. les Criquets sont d'autant plus éloignés de ce thermopreferendum qu'ils sont plus âgés. On comprend dès lors que la tendance photoménotaxique soit d'autant plus impérieuse que la température ambiante est plus faible et que les Criquets sont plus âgés.

Tout vernissage des ocelles frontaux provoque, en même temps qu'une diminution de la réactivité phototropique ([3]), une réduction du pourcentage des Criquets photoménotaxiques. Cette réduction est d'autant plus importante que le nombre des ocelles vernis est plus élevé et que les vernis utilisés laissent filtrer moins de lumière (*fig.* 2). Aux éclairements inférieurs à 50 lx, le vernissage des trois ocelles (quel que soit le vernis utilisé) provoque une immobilisation définitive des Criquets ([3]) et supprime toute réaction d'orientation.

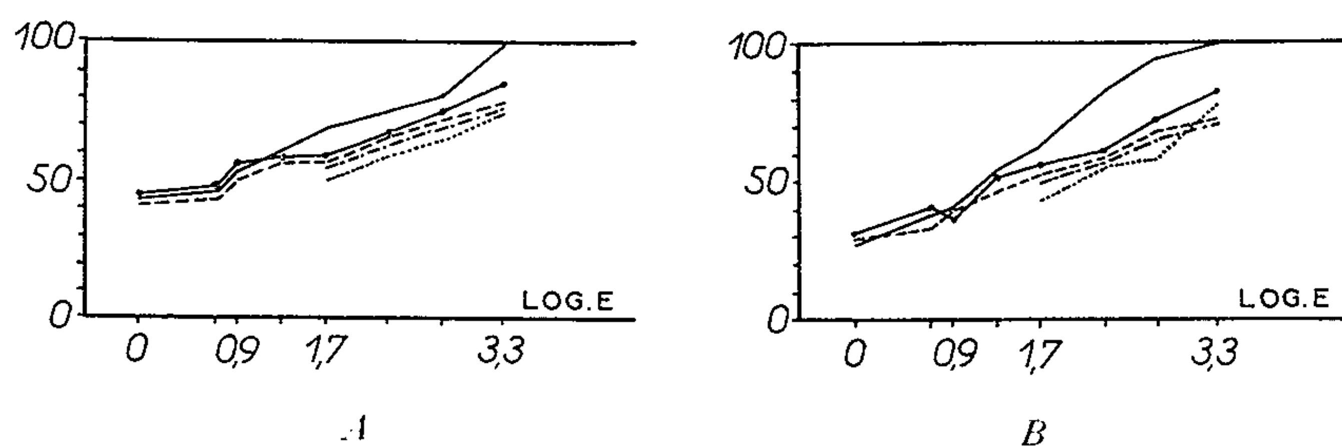


Fig. 2. — Influence du vernissage des ocelles sur les réactions d'orientation latérale des larves du 5e stade (*A*) et des adultes mâles non mûrs (*B*) du Criquet migrateur. En abscisse : logarithmes des éclairements; en ordonnée : pourcentage des Criquets photoménotaxiques.

- ——— témoins;
- •-—• ocelle médian + vernis incolore (absorbant 5 % de la lumière incidente);
- ·· - ocelle médian + vernis opaque;
- — - — trois ocelles + vernis incolore;
- ······ trois ocelles + vernis « gris clair » (absorbant 30 % de la lumière incidente).

Le vernissage d'un seul des deux yeux composés à l'aide de vernis noir parfaitement opaque aux radiations du spectre visible, ne modifie pas, comparativement aux témoins, le pourcentage des Criquets photoménotaxiques mais tous les individus qui adoptent cette attitude s'orientent de manière à exposer à la lumière le côté intact. Après vernissage des deux yeux, les Locustes s'orientent au hasard. L'excitation oculaire est donc indispensable à la réalisation des réactions d'orientation latérale.

Les vernissages partiels mais symétriques des yeux composés altèrent la précision de l'orientation phototropique ([3]), bien que la symétrie perceptive des sujets soit respectée, et provoquent une augmentation sensible du pourcentage des Criquets se plaçant perpendiculairement aux rayons lumineux. Cet effet est particulièrement net lorsque les ommatidies postérieures (les plus âgées) sont seules exposées à la lumière. Ainsi chez les adultes mâles non mûrs, pour un éclairement de 50 lx, tous les individus

s'orientent perpendiculairement à la lumière, lorsque la moitié ou les 2/3 antérieurs des yeux composés sont recouverts de vernis opaque alors que, dans les conditions naturelles, seuls 68,7 % des individus adoptent cette attitude. Chez les larves du 5e stade ayant subi ce vernissage, on observe l'apparition d'un comportement de type clinotaxique : au cours de la marche, elles exposent alternativement à la lumière leur côté gauche, puis leur côté droit. Les adultes mâles, dans les mêmes conditions, effectuent des mouvements de rotation sur place, sans translation, l'extrémité de l'abdomen servant de point fixe. On peut penser que, dans ce dernier cas, il y a exagération de la clinocinèse (3).

En conclusion, la réactivité photoménotaxique est atténuée aux températures élevées et pour de faibles intensités lumineuses; elle est, au contraire, très forte aux basses températures pour de fortes intensités lumineuses. Tout comme le thermopreferendum, elle croît au cours de l'ontogenèse et lors de la maturation sexuelle. Enfin, elle exige l'intégrité des surfaces oculaires et le maintien, grâce aux excitations ocellaires, de l'état de vigilance du système nerveux central. Dans la nature, la lumière joue à l'égard de ce comportement, le rôle de *stimulus-agent et de stimulus-significatif :* les Criquets gagnent les zones ensoleillées où ils se disposent perpendiculairement aux rayons lumineux et se réchauffent.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) F. S. Bodenheimer, *Z. Ang. Ent.*, 15, 1929, p. 435.
(2) F. S. Bodenheimer, *Zool. Jb.* (Syst.T, Iéna, 66, 1934, p. 131.
(3) P. Cassier, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12e série, 7, 1965, p. 213.
(4) P. B. Cornwell, *J. Exp. Biol.*, 32, 1955, p. 217.
(5) G. Fraenkel, *Biol. Zentralbl.*, 49, 1929, p. 657.
(6) G. Fraenkel, *Z. Vergl. Physiol.*, 13, 1930, p. 301.
(7) P.-P. Grassé, *Bull. Biol. Fr et Belg.*, 56, 1922, p. 545.
(8) M. Hussein, *Bull. Minist. Agric.*, Égypte, 188, 1937, 55 pages.
(9) M. Volkonsky, *Arch. Inst. Pasteur*, Alger, 17, 1939, p. 194.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,
105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

BIOLOGIE. — *Étude de l'irradiation lumineuse, facteur essentiel du brunissement de* Mantis religiosa (*L.*). Note (*) de Mme **Monique Passama-Vuillaume**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le brunissement des Mantes religieuses est essentiellement fonction de l'irradiation lumineuse et non de la couleur du substrat, de la température ou de l'hygrométrie. Intensité, durée et qualité ont chacune une action sur le virage du vert aux différents bruns, puis à l'incolore. Cependant, les radiations chaudes sont seules responsables des colorations brunes les plus intenses, alors que les radiations froides, empêchent l'apparition de ces dernières et conduisent aux formes décolorées. On rapproche ces résultats de ceux obtenus *in vitro* par l'oxydation des chromoprotéides verts, précédemment étudiés.

Dans une Note précédente (1), j'ai montré que la coloration verte des Mantes est due à un chromoprotéide dont le groupement coloré est la *IX-α-biliverdine.* Sous l'action des radiations solaires, *in vitro,* il y a rupture de la liaison protéique (dont le rôle protecteur du pigment a été démontré) et oxydation rapide de la biliverdine en produits bruns, qui constituent la majeure partie de la coloration des Mantes brunes. Si l'on prolonge la durée d'exposition au soleil, on constate une décoloration progressive jusqu'à un stade à peine coloré.

In vitro, le rôle des radiations lumineuses est essentiel dans la transformation du pigment vert en brun ou beige pâle.

Dans le présent travail, le rôle de l'irradiation lumineuse est étudié *in vivo.*

Rôle de l'intensité et de la durée d'illumination dans le virage pigmentaire. — Les expériences suivantes ont été réalisées avec des larves isolées dans des bocaux de verre de 1 l.

1° *Conditions naturelles :*

Durée de l'expérience : 2 mois (juillet et août);
Photopériode : naturelle;
Intensités lumineuses extrêmes : 5 000 lx à 6 et 19 h, 15 000 lx à 13 h;
Températures extrêmes : 15°C la nuit, 42°C à 13 h;
Humidités extrêmes : 85 % la nuit, 28 % à 13 h.

Au bout de 10 jours, 40 larves sur 50 sont devenues brunes, qu'elles aient ou non mué et, au bout de 14 jours, les 50 larves sont brunes.

L'expérience poursuivie dans les mêmes conditions montre que l'évolution pigmentaire continue et cela toujours indépendamment du moment de la mue. Les larves prennent rapidement une coloration brun rouge intense presque violet, puis se décolorent peu à peu en jaune pâle. 10 % des Insectes ont achevé leur virage pigmentaire au bout de 21 jours d'expérimentation, 80 % en 45 jours, et 100 % au bout de 65 jours.

2° *Influence de l'environnement vert sur le brunissement.* — Chaque bocal est entièrement tapissé de vert.

Durée de l'expérience : 4 mois (15 juin-15 octobre);
Photopériode : naturelle;
Intensités lumineuses extrêmes : 4000 lx à 6 et 19 h, 10000 lx à 13 h;
Températures extrêmes : 12°C la nuit, 42°C à 13 h;
Humidités extrêmes : 80 % la nuit, 30 % à 13 h.

En 29 jours, les 50 larves mises en expérimentation sont devenues brunes. En présence des radiations solaires, la transformation des larves vertes en larves brunes n'est pas entravée par la couleur verte du substrat.

3° *Larves élevées avec des intensités et durées lumineuses variables :*

Durée des différentes expériences : 3 mois.

Expérience 1 :

Photopériode : 15 h;
Intensités lumineuses extrêmes : 3000 lx à 8 et 19 h, 15000 lx à 13 h;
Températures extrêmes : 12°C la nuit, 20°C à 13 h;
Humidités extrêmes : 80 % la nuit, 50 % à 13 h.

Expérience 2 :

Éclairement continu artificiel;
Intensité lumineuse : 60 à 100 lx;
Température constante : 30°C (+ ou — 2°C);
Humidité constante : 70 à 80 %.

Des larves élevées dès leur éclosion dans les conditions des deux expériences deviennent toutes brunes.

Expérience 3 :

Mêmes conditions que dans l'expérience 2, mais avec une intensité lumineuse de 1 à 2 lx.

A la mue suivante 85 % *des larves deviennent vertes.*

Expérience 4 :

Obscurité;
Températures extrêmes : 20°C la nuit, 37°C à 13 h;
Humidités extrêmes : 80 % la nuit, 38 % à 13 h.

Les larves restent vertes.

Examinons les expériences 1 et 2, on constate qu'il y a formation du pigment brun avec des températures basses (12 et 20°C) ou élevées (30°C) et de forts pourcentages d'humidités relatives (80 et 50 ou, 70 et 80). Or dans des conditions de températures et d'humidités quasi identiques aux précédentes, on voit apparaître dans l'expérience 3 des individus verts; de plus, dans l'expérience 4, les larves vertes ne brunissent pas.

Considérons maintenant d'une part les groupes 1 et 2 et d'autre part les expériences 3 et 4 : seul le facteur lumière les différencie. Les Mantes des groupes 1 et 2 sont soumises à une intensité de 60 à 15000 lx, tandis

que celles des groupes 3 et 4 sont élevées à l'obscurité totale ou semi-totale.

C'est donc bien la *lumière* (solaire ou artificielle) qui joue le rôle déterminant dans l'apparition *in vivo* de la pigmentation brune. Les expériences ci-dessus nous permettent également de supposer que durée et intensité pourraient être des facteurs complémentaires puisqu'on obtient les mêmes résultats pour des intensités aussi différentes que 15 000 et 60 lx, mais dans ce dernier cas l'éclairement est continu. L'action de la lumière sur le virage vert brun de l'animal vivant est donc comparable à celle qu'on a démontrée *in vitro* dans l'oxydation de la biliverdine en produits bruns ([1]).

Rôle de la qualité des radiations. — Des expériences ont été réalisées sous deux ensembles lumineux produisant d'une part des radiations froides (4 500°K) avec ultraviolet, et d'autre part des radiations chaudes (3 200°K). Pour une photopériode de 14 h, il suffit d'une intensité supérieure à 250 lx, même avec une hygrométrie élevée, pour obtenir sous les deux ensembles lumineux, la transformation de larves vertes en larves brunes ou incolores. Cependant, les larves brun rouge ou brun foncé n'apparaissent que sous l'ensemble à 3 200°K; dans ce cas, l'évolution pigmentaire arrête à ce stade, alors que sous l'ensemble à 4 500° K, tous les Insectes obtenus sont décolorés.

Les radiations rouges et infrarouges semblent donc responsables de l'existence des Mantes rousses et brunes foncées de la nature, tandis que les radiations froides conduisent aux individus moins colorés, plus rares. Ces résultats confirment les études réalisées *in vitro* : l'oxydation totale de la biliverdine s'effectue aussi facilement en janvier (où la majorité des radiations reçues par la France sont les radiations froides), qu'en juillet.

Conclusion. — L'apparition de la pigmentation brune des Mantes n'est pas :

— un phénomène purement homochromique (Ergene) ([2]), l'animal ne prend pas la couleur du substrat sur lequel il vit;

— la résultante d'une température élevée, d'une hygrométrie basse et d'une insolation moyenne (Jovancic) ([3]).

Elle est essentiellement le résultat de l'action simultanée des trois composantes de l'irradiation lumineuse : durée, intensité et qualité. Les colorations brunes foncées dépendent de la partie chaude du spectre solaire, alors que les colorations très pâles, provenant de l'oxydation totale du pigment vert, n'apparaissent que sous l'action des radiations froides.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) M. Passama-Vuillaume, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6549.

([2]) S. Ergene, *Z. Vergl. Physiol.*, 33, 1953, p. 36-41.

([3]) L. Jovancic, *Thèse de Doctorat d'État*, Belgrade, 1960, 115 pages, Éditeur Muséum d'Histoire Nature, Belgrade.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

BIOPHYSIQUE. — *Structure de γ-macroglobulines humaines.* Note (*) de M. CLAUDE GEORGES, Mlle SYLVANIE GUINAND et M. BERNARD ARRIO, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude physicochimique de macroglobulines γ_M provenant de sérums humains nous a conduits à admettre l'hypothèse d'une structure plus ou moins souple. Cette hypothèse est basée sur un certain nombre de résultats expérimentaux qui sont présentés et discutés.

Les macroglobulines γ_M sont des immunglobulines de haut poids moléculaire ($s = 19$ S) qui, sous l'action de réducteurs, du pH et de la température, peuvent se dissocier en sous-unités 7 S différentes des γ_G-globulines [(1), (2)]. Ces macroglobulines présentent, en solution, à concentration élevée, des anomalies de viscosité qui disparaissent lors de la dissociation (3), ce qui fait supposer que ces anomalies sont liées à la structure tridimensionnelle de la molécule.

Une étude physicochimique, à l'aide de méthodes thermodynamiques et hydrodynamiques, nous a conduits à faire l'hypothèse d'une structure plus ou moins souple et perméable au solvant. Nous montrons, dans ce travail, comment les résultats expérimentaux obtenus nous ont permis de faire cette hypothèse.

Les macroglobulines normales, de même que les γ_G-globulines, n'ont pas une microstructure uniforme; nous avons donc travaillé avec des macroglobulines extraites de sérums pathologiques qui sont beaucoup plus homogènes. Nos expériences ont porté sur plusieurs échantillons, mais l'un d'eux (Pc) fera l'objet d'une étude plus approfondie.

Différents paramètres moléculaires permettant de caractériser la protéine ont été déterminés à pH 7,3, $\mu = 0{,}15$ à 20° :

1° Le diagramme d'ultracentrifugation de la protéine isolée du sérum montre l'existence de trois constituants dont les proportions sont les suivantes : S_1, 90 %; S_2, 8 % et S_3, 2 % (S_2 et S_3 sont vraisemblablement un dimère et un trimère de S_1). La pente de la droite $s = f(c)$ est très faible : $s = s_0(1 - kc)$, $k = 0{,}08 \cdot 10^{-3}$; $s_{1_{20,w}} = 17{,}9$ S.

2° Le poids moléculaire de S_1 a été déterminé par diffusion de la lumière : $M = 750\,000$.

3° Le point isoionique a une valeur voisine de 6,3. La courbe de titrage montre que, à pH 7,3, $\mu = 0{,}15$, $Z = -180$.

Si la structure de la molécule est souple, on doit s'attendre à ce que les interactions intermoléculaires modifient profondément les interactions intramoléculaires, donc la structure elle-même. C'est pourquoi nous avons étudié les interactions :

A. *thermodynamiques, par diffusion de la lumière*, pour des concentrations de 0,3 à $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ g/ml, à deux températures 20 et 38°. Les résultats

sont portés sur la courbe de la figure 1 : *a*. la valeur de la pente $I = f(c)$ est la même aux deux températures, ce qui prouve que le poids moléculaire ne change pas; *b*. les courbes Kc/I en fonction de c ne sont pas linéaires; on peut représenter la fonction par son développement en série : $Kc/I = (1/M_w) + 2Bc + 3Cc^2$. La valeur de 2B est donnée par la pente à l'origine : à 20°, $B \simeq 0$; à 38°, $B = 1{,}7.10^{-8}$ C. G. S.

Le facteur B dépend du covolume, de l'énergie électrostatique et de

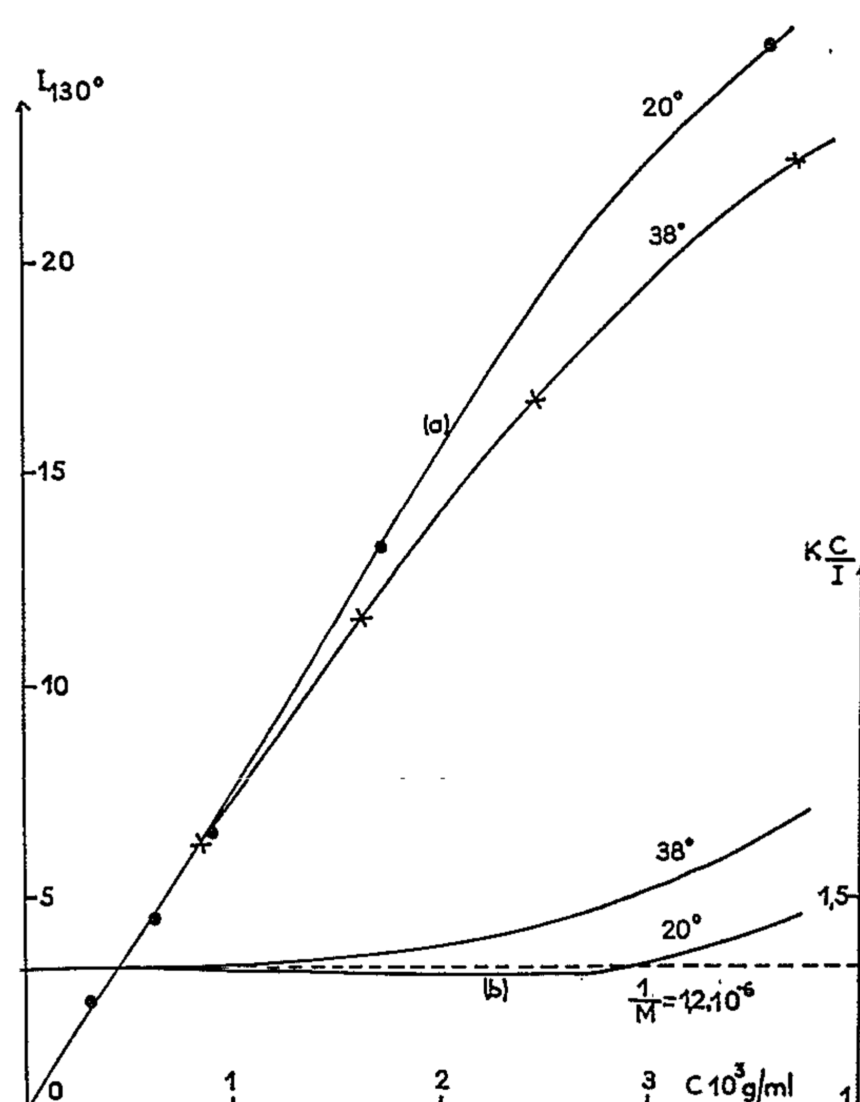


Fig. 1.

(*a*) L'intensité diffusée I est exprimée en unités arbitraires pour l'angle d'observation $\theta = 130°$, $\lambda = 4\,358$ Å.

(*b*) Les valeurs de c/I sont calculées à partir des courbes expérimentales (*a*).

l'affinité des molécules entre elles et avec le solvant. Les deux premiers termes équivalant à une répulsion, une valeur nulle de B ne peut être obtenue que par compensation de ces termes par le troisième. Lorsqu'on élève la température, on constate que B devient positif : la variation de B est due soit à une expansion de la molécule, soit à une meilleure affinité pour le solvant. Ces deux phénomènes, très probablement liés l'un à l'autre, ne peuvent exister que si la molécule est souple et perméable au solvant.

Remarquons, en outre, que l'allure des courbes de la figure 1 *b*, traduit une valeur élevée du coefficient C, ce qui est en faveur de notre hypothèse [4].

B. *hydrodynamiques, par viscosimétrie et ultracentrifugation.* Les mesures de *viscosité* ont été effectuées dans un viscosimètre capillaire en U décrit par ailleurs permettant d'obtenir des gradients de vitesse variables, de 7 à 70 C. G. S. pour l'eau à 20° (dans le viscosimètre d'Ostwald, le gradient est de l'ordre de 500 à 1000 C. G. S.) On constate que les solutions de macroglobulines ne sont plus newtoniennes, pour des gradients dont les valeurs limites, assez faibles d'ailleurs, dépendent de la concentration et de la température de la solution ([5]).

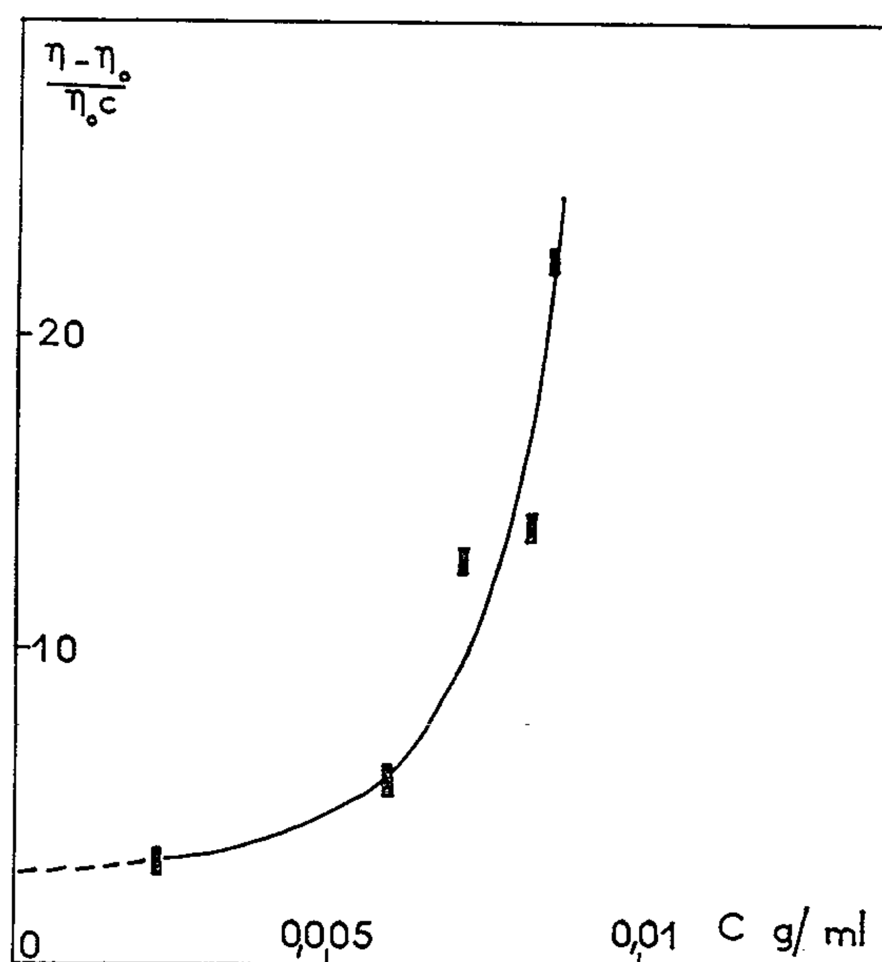


Fig. 2. — Viscosité spécifique :
η, viscosité de la solution pour une concentration c; η_0, viscosité du solvant.

Pour un gradient donné, tel que les solutions de protéines soient newtoniennes, les valeurs de $(\eta-\eta_0)/\eta_0 c$ en fonction de c ont été portées sur la figure 2. La valeur de la viscosité intrinsèque, obtenue par extrapolation à dilution infinie, n'a pu être déterminée. En effet, à faible concentration, $c \leqq 2.10^{-3}$ g/ml, les valeurs obtenues sont plus basses que celles auxquelles on devrait s'attendre. Si la molécule est souple et poreuse, il est logique de penser que le solvant « piégé » à l'intérieur de la molécule cesse d'en faire partie pour un certain gradient de vitesse. Le rayon de la sphère équivalente est alors nettement inférieur à celui qu'on obtient à partir des mesures faites au viscosimètre d'Ostwald [([6]), ([7])].

L'hypothèse de la structure souple est renforcée par les résultats obtenus à force ionique élevée. Lorsqu'on passe de $\mu = 0,1$ à $\mu = 1,1$, la viscosité, pour une concentration de 0,0025 g/ml, est augmentée dans le rapport de 1 à 8. Les interactions électrostatiques interchaînes, existant dans la molécule

(puisqu'on est au voisinage du pH) sont très diminuées par la présence de petits ions à forte concentration, ce qui explique l'expansion de la molécule.

D'autre part, des mesures d'*ultracentrifugation* ont été faites à deux vitesses de rotation du rotor : 59 780 et 20 400 t/mn; les valeurs obtenues pour le coefficient de sédimentation à une concentration donnée sont différentes. Ce résultat ne doit pas nous étonner car, si la molécule est déformable son coefficient de friction doit dépendre de la vitesse du rotor.

Une étude de la *dépolarisation de la lumière de fluorescence* émise par un colorant fixé sur la molécule (diméthyl-naphtalène-sulfochlorure) nous a donné les résultats suivants : pour des températures de 5 et 38° la fonction $(1/p)+(1/3)=f(T/\eta)$ est linéaire $[p=(I_v-I_{II})/(I_v+I_{II})$, I_v et I_{II}, composantes de la lumière de fluorescence]. La pente de la droite est différente pour deux concentrations 0,4 et 0,8 mg/ml; mais l'extrapolation donne une même valeur de p_0. A partir de cette valeur on peut calculer le temps de relaxation ρ connaissant la durée de vie du colorant $(\tau=1,4.10^{-8})$.

Si l'on suppose que la molécule, sur laquelle est fixé l'émetteur fluorescent, est une sphère rigide, on calculera alors le volume moléculaire V, en utilisant la relation $(1/p)+(1/3)=[(1/p_0)+(1/3)\ [1+(RT\tau/V\eta)]$, où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et η la viscosité du milieu. Le poids moléculaire correspondant a une valeur de 300 000 alors que le poids moléculaire déterminé par diffusion de la lumière était de 750 000. Il existe donc une certaine mobilité de l'émetteur; on en déduit que la molécule possède un degré de souplesse, très inférieur toutefois à celui que posséderait une pelote lâche.

L'ensemble de nos résultats converge et plaide en faveur d'un modèle de structure réticulée dont la rigidité, plus ou moins grande, est fonction de la structure chimique et varie donc d'un échantillon à l'autre.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) H. G. KUNKEL, H. FANDENBERG et Z. OVARY, *Ann. N. Y. Acad.*, 86, 1960, p. 966.
(2) F. MILLER et H. METZGER, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, p. 3325.
(3) A. E. STEEL, *Clin. Chem. Acta*, 4, 1959, p. 503.
(4) W. H. STOCKMAYER et F. F. CASASSA, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1560.
(5) CL. GEORGES et S. GUINAND (à paraître).
(6) A. M. KOWAKS et M. DAUNE, *B. B. A.*, 50, 1961, p. 249.
(7) S. FILITTI-WURMSER et L. HARTMANN, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 44, 1962, p. 919.

(*Laboratoire de Biologie physicochimique, Faculté des Sciences, Batiment* 430, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE. — *L'activité des enzymes glycolytiques dans le tissu osseux.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Leroux** et **Pierre Cartier**, présentée par M. Raymond Turpin.

Détermination de l'activité des enzymes de la glycolyse dans la fraction cytoplasmique soluble de tissu osseux jeune (os membranaire et os long).
Ce spectre glycolytique a été comparé à celui de tissus mous (foie, cœur).

Bien que les mécanismes biochimiques de la minéralisation du tissu osseux ne soient actuellement qu'imparfaitement connus, on s'accorde à attribuer à l'acide adénosine triphosphorique (ATP) le rôle fondamental et spécifique dans la fixation du phosphate tricalcique. Dans les divers schémas proposés, l'ATP apparaît comme facteur de phosphorylation indispensable soit à la synthèse des mucopolysaccharides, soit à la synthèse du collagène, soit au phénomène de nucléation au niveau de la matrice organique.

Le maintien d'une concentration élevée en ATP dans le cartilage ossifiable ou dans l'os jeune est assuré par la glycolyse et la glycogénolyse. En suivant la destinée de divers substrats glucidiques marqués au ^{14}C, les travaux les plus récents ont défini les voies empruntées par la dégradation du glucose ou du glycogène osseux. Contrairement à ce qu'avait pu laisser supposer l'accumulation très importante de citrate dans l'os, la voie aérobie du cycle tricarboxylique est peu active ([1]). La mise en évidence de lactate dans le « sel de l'os » et l'étude des variations de cet anion en fonction du degré de minéralisation ([2]) indiquent un couplage entre la glycolyse et la minéralisation : l'oxydation aérobie du pyruvate est faible et la fraction du glucose qui emprunte la voie des pentoses phosphates représente moins du sixième du glucose utilisé.

La recharge de l'ATP osseux est donc dépendante de l'intensité de la glycolyse anaérobie d'Embden-Meyerhof. Si certaines des enzymes de cette voie ont été individualisées, l'activité comparée de l'ensemble des composants du système enzymatique n'a jamais été établie. Nous avons déterminé le spectre glycolytique du tissu osseux en isolant la fraction cytoplasmique soluble d'homogénats : le tissu osseux jeune, débarrassé des tissus mous et lavé ensuite au sérum physiologique à 0° (pour éliminer les éléments sanguins et médullaires) est homogénéisé dans une solution isotonique [KCl 0,15 M/$KHCO_3$ 0,05 M, pH environ 8,5 ([3])] dans un broyeur de Potter. La fraction soluble est séparée par centrifugation à 0° à 30 000 g pendant 30 mn. Les activités de fémurs de lapins de 20 jours ou de pariétaux de jeunes rats de 5 jours ont été déterminées par spectrophotométrie ([4]) et exprimées en µmoles par minute et par gramme d'azote de l'extrait.

Dans le tableau I, les activités sont comparées à celles d'homogénats de foie de rats, et exprimées dans les mêmes unités. Le tableau II compare

les activités de l'os, du foie et du muscle cardiaque (rats), rapportées à celle d'une enzyme de référence : la lacticodéshydrogénase (activité : 100). Enfin, la figure traduit le profil enzymatique de la voie d'Embden-Meyerhof dans les trois tissus.

TABLEAU I.

Activités enzymatiques

(exprimées en μ moles de substrat transformées par minute et par gramme d'azote).

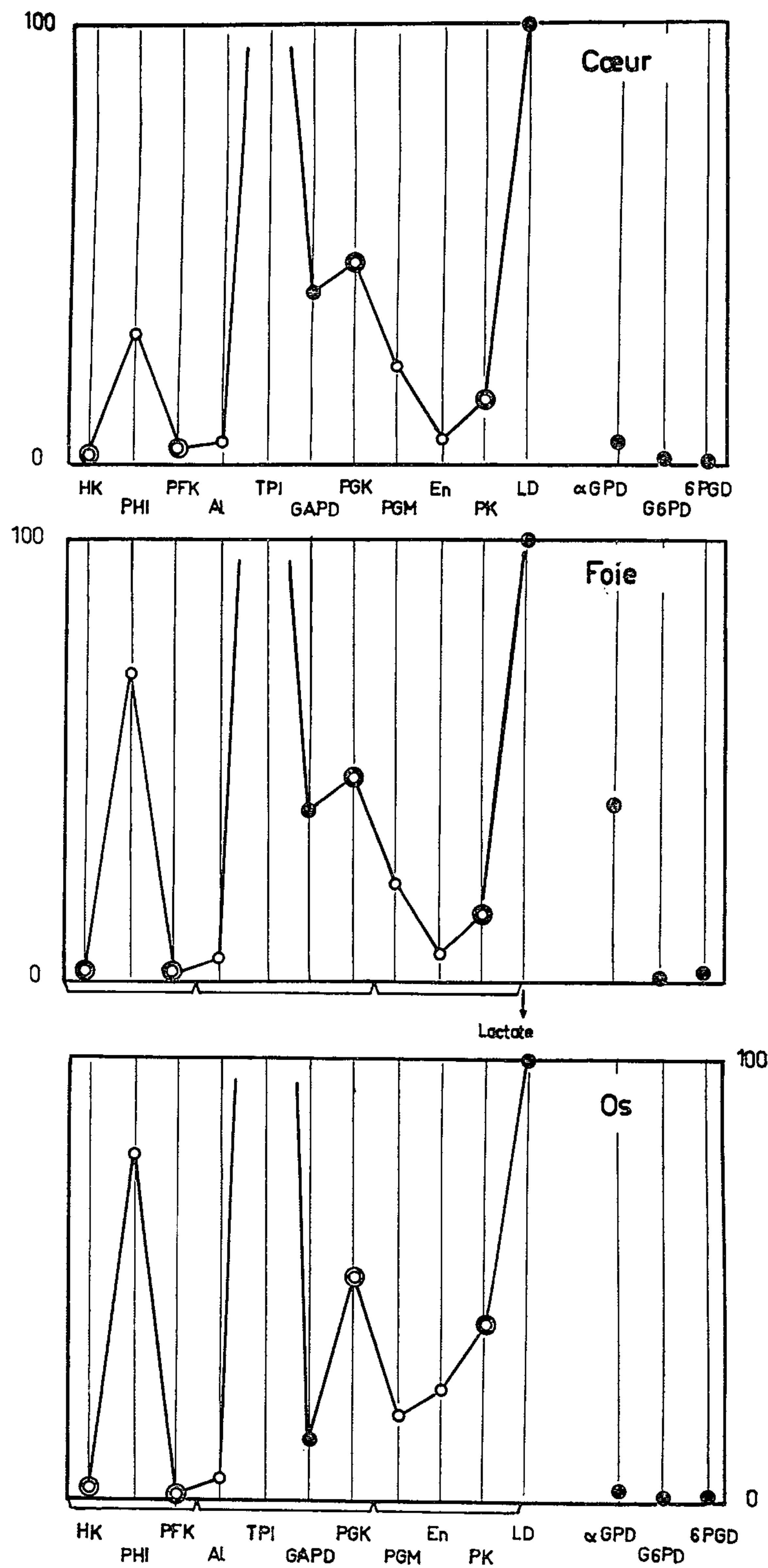
	Foie.	Pariétal (rats 5 jours).	Os longs (lapins 20 jours).
Hexokinase	41	86	112
Phosphohexoisomérase	3 860	2 910	3 570
Phosphofructokinase	69	89	29
Aldolase	200	186	290
Triosephosphoisomérase	16 420	25 700	23 800
Glycéraldéhydephosphodéshydrogénase	2 170	550	725
Phosphoglycératekinase	2 590	2 380	2 620
Phosphoglycératemutase	1 240	1 100	826
Énolase	330	1 360	1 360
Pyruvatekinase	828	1 430	1 900
Lacticodéshydrogénase	5 600	3 440	5 220
α-Glycérophosphatedéshydrogénase	2 240	120	Inf. à 70
Glucose-6-phosphodéshydrogénase	86	–	19
6-phosphogluconatedéshydrogénase	38	42	51

TABLEAU II.

Activités relatives

(exprimées en pourcentages de celle de la lacticodéshydrogénase : 100)

	Foie.	Cœur.	Pariétal (rats 5 jours).	Os longs (lapins 20 jours).
Hexokinase	0,7	2	1,8	2,1
Phosphohexoisomérase	69	29	85	68
Phosphofructokinase	1,2	4	2	(0,6)
Aldolase	4	5	4	6
Triosephosphoisomérase	294	261	542	456
Glycéraldéhydephosphodéshydrogénase	39	41	12	14
Phospho glycératekinase	46	33	50	50
Phospho glycératemutase	22	12	19	16
Énolase	6	5	25	26
Pyruvatekinase	15	55	42	36
Lacticodéshydrogénase	100	100	100	100
α-glycérophosphodéshydrogénase	40	5	2,1	1,3
Glucose-6-phosphodéshydrogénase	1,5	0,3	0,8	0,4
6-phosphogluconatedéshydrogénase	0,7	–	0,9	1,0



Profil enzymatique de la voie glycolytique d'Embden-Meyerhof du cœur, du foie et de l'os (Rat).

(Activités relatives, rapportées à celle de la lacticodéshydrogénase : 100.)

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

1. En valeur d'azote, les activités de l'os de membrane et de l'os enchondral sont très voisines : les spectres glycolytiques des deux types de tissu osseux sont identiques. Elles sont d'ailleurs du même ordre de grandeur que celles du foie. Nous devons toutefois observer que dans l'os, l'azote dosé ne représente que la fraction protéique soluble, c'est-à-dire une proportion considérablement plus faible du poids frais de l'os (3 à 7 mg d'azote par gramme d'os frais) que dans le foie (26 mg par gramme de foie frais).

2. Le profil glycolytique de l'os s'apparente plus étroitement à celui du cœur qu'à celui du foie : en particulier, les activités α-glycérophosphate déshydrogénasiques (associées surtout au métabolisme lipidique du foie) sont plus faibles.

3. Les systèmes de recharge ADP $\rightarrow$ ATP, qui interviennent en fin de chaîne glycolytique (*figure*) ont une activité relative plus élevée dans l'os : ces valeurs reflètent l'intensité de la synthèse de l'ATP et sont en accord avec les besoins en ATP et son rôle exprimé dans les diverses théories de la minéralisation.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) A. Borle et coll., *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 1206; D. Cohn et B. Forscher, *Ibid.*, 237, 1962, p. 615.

(2) P. Cartier, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 33, 1951, p. 161.

(3) C. Shonk et E. Boxer (*Cancer Res.*, 24, 1964, p. 709) conseillent un milieu d'extraction légèrement alcalin, qui fournit le rendement enzymatique le plus élevé.

(4) J. Leroux, *Thèse de Médecine*, Paris, 1965.

(*Laboratoire de Biochimie médicale, Hôpital des Enfants-Malades,*
149, *rue de Sèvres, Paris,* 15e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nucléotides libres du cortex cérébral du rat adulte.* Note (*) de Mme **Suzanne Edel**, MM. **Clément Judes**, **Michel Ramuz** et **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

On décrit une méthode qui permet de garder l'intégrité des constituants labiles au cours de l'isolement des diverses régions ou cellules du cerveau. En appliquant cette méthode à l'étude des nucléotides libres, on trouve des taux très élevés d'ATP et de GTP dans le cortex cérébral qui reflètent l'activité énergétique et métabolique.

L'étude de la constitution biochimique et du métabolisme du système nerveux central se heurte à un obstacle majeur : l'hétérogénéité morphologique et fonctionnelle qui impose l'isolement des diverses régions, ou types cellulaires, ayant des caractères métaboliques propres.

Les travaux de O. H. Lowry [(1), (2)], de A. Pope (3), de Hyden et coll. [(4)-(7)] et de Edström et coll. [(8)-(10)] ont mis à notre disposition des méthodes permettant de séparer les divers types cellulaires mais les manipulations proposées s'accompagnent d'une dégradation de constituants labiles. Pour répondre à cet inconvénient, en particulier dans le cas des nucléotides libres, M. N. Baranov (11) traite le cerveau disséqué de l'animal congelé, par un mélange d'acétone-alcool. Mais l'examen des résultats de cet auteur comparés à d'autres données (12) montre une dégradation notable de nucléosides polyphosphates.

Nous décrivons dans la présente Note un procédé qui permet de conserver les constituants labiles du cerveau au cours d'une dissection régionale ou cellulaire et son application à l'étude des nucléotides libres du cortex cérébral.

Nos essais ont porté sur des rats Wistar adultes. Après décapitation, la tête était immédiatement immergée dans l'azote liquide puis lyophilisée sous un vide de 10^{-2} mm de mercure pendant 48 h. Au cours du refroidissement dans l'air liquide, on observe souvent un éclatement de la voûte crânienne qui rend le cerveau directement accessible. Si tel n'est pas le cas, on enlève après lyophilisation une partie de la voûte crânienne. L'encéphale lyophilisé, directement accessible, est imbibé *in situ* et à 0° par un mélange froid d'alcool absolu et d'acétone fraîchement redistillé dans des proportions de 4 à 1. On laisse durer l'imbibition pendant 15 mn dans un dessiccateur contenant du silicagel. On peut alors disséquer le cerveau et séparer les diverses régions ou diverses cellules.

La détermination du poids frais n'est plus possible dans ces conditions, mais d'après le poids lyophilisé de la substance, on peut évaluer le poids frais. De nombreuses expériences nous ont permis d'établir le rapport poids lyophilisé/poids frais, pour les diverses zones ; il oscille autour de 23 %.

Les nucléotides libres du cerveau entier et du cortex ont été extraits du tissu nerveux par l'alcool à 50° puis l'acide perchlorique 0,6 N et séparés

par chromatographie sur colonne Dowex 1x8 selon la méthode de W. E. Cohn [13], modifiée par Schmitz et coll. [14] et soumis à des chromatographies sur papier selon des méthodes indiquées ailleurs [12]. Les résultats de nos essais sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Nucléotides libres du cerveau de rat après lyophilisation et traitement à l'alcool-acétone.
(Micromoles pour 100 g de poids frais.)

	Cerveaux		
Nucléotides.	non lyophilisés.	lyophilisés.	Cortex lyophilisé.
AMP	1,5	Traces	7,7
ADP	13,1	20,1	23,5
ATP	189,8	226,0	271,0
GTP	23,8	32,4	45,9
UTP	18,6	20,5	21,8
Somme de tous les nucléotides	290,3	350,0	432,6
ATP/ADP	14,5	11,2	11,5

Il en ressort que dans nos conditions expérimentales les quantités de nucléosides triphosphates trouvées pour le cerveau entier après lyophilisation et fixation sont supérieures à celles obtenues en procédant directement à l'extraction du cerveau congelé dans l'azote liquide. Ceci semble indiquer qu'une fraction de nucléotides libres n'est pas accessible à l'extraction directe du cerveau congelé par les solvants organiques ou acides et peut être récupérée après lyophilisation et traitement à l'alcool-acétone. Toutefois, la distribution des divers nucléotides est très sensiblement la même quelles que soient les conditions d'extraction.

Les résultats concernant le cortex cérébral font apparaître un rapport très élevé ATP/ADP. Ceci témoigne du maintien de l'intégrité des nucléosides polyphosphates. En ce qui concerne le taux des divers nucléosides triphosphates du cortex, on note des teneurs d'ATP et de GTP supérieures respectivement de 20 et 40 % à ce qu'on trouve pour le cerveau entier. A l'opposé, il n'y a pas de différence sensible pour ce qui est de l'UTP.

L'ensemble des résultats indique que le procédé préconisé permet d'éviter toute dégradation des nucléosides polyphosphates durant l'isolement du cortex cérébral. Compte tenu de nos résultats antérieurs, la quantité d'ATP de la substance blanche du cerveau de rat est de 17,5 μM/mg P DNA alors que nous trouvons 28,7 μM/mg P DNA dans le cortex. Comme la quantité de nucléotides de la substance blanche correspond à celle des cellules gliales et que 77 % du cortex sont constitués par ces dernières, on peut évaluer approximativement ce qui revient aux neurones. Il ressort d'un tel calcul que la quantité d'ATP est d'environ 64,5 μM/mg P DNA du neurone, ce qui représente une valeur 5,5 fois supérieure à celle du foie (11,85) et beaucoup plus forte que dans d'autres tissus. Ce taux consi-

dérable d'ATP des neurones reflète un métabolisme énergétique très intense lié à des phosphorylations oxydatives très actives. On conçoit dès lors la grande sensibilité du cortex à l'anoxie. Le taux élevé de GTP dans le cortex est sans doute en rapport avec l'activité des synthèses protéiques des neurones.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) *J. Histochem. Cytochem.*, 1, 1953, p. 420.
(2) *The Harvey Lectures*, series 58, 1962-1963, p. 1.
(3) *J. Neurochem.*, 3, 1959, p. 287.
(4) H. Hyden, *Nature*, 184, 1959, p. 433.
(5) H. Hyden et A. Picon, *J. Neurochem.*, 6, 1960, p. 57.
(6) H. Hyden et P. Lange, dans *Regional Neurochemistry*, 1961, p. 190, éd. S. S. Kety et J. Elkes, Pergamon Press, Londres.
(7) J. E. Cummins et H. Hyden, *Biochim. Biophys. Acta*, 60, 1962, p. 271.
(8) J. E. Edström, *J. Neurochem.*, 3, 1959, p. 100.
(9) J. E. Edström, *J. Neurochem.*, 5, 1959, p. 43.
(10) J. E. Edström, D. Eichner et N. Schor, dans *Regional Neurochemistry*, 1961, p. 274; éd. S. S. Kety et J. Elkes, Pergamon Press, Londres.
(11) *Biochemistry* (U. S. S. R.), 22, 1957, p. 778.
(12) P. Mandel et S. Harth, *J. Neurochem.*, 8, 1961, p. 116.
(13) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1471.
(14) H. Schmitz, R. B. Hurlbert et V. R. Potter, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 14.

(Centre de Neurochimie du C.N.R.S. et Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine de Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure de la « zone active » des nucléosides diphosphate-glucides transférases. Définition d'un site « acylophile » dans l'uridine diphosphate glucose-glycogène transférase.* Note (*) de M. **Joseph Tabone** et Mlle **Gisèle Jacobelli**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous apportons des preuves de l'existence d'un site « acylophile » dans l'uridine-P.P-glucose-glycogène transférase. Nous définissons la position qu'occupe ce site sur la « zone active » de cette enzyme et nous discutons de sa signification chimique et biologique.

Nous avons décrit une famille nouvelle de glucose transférases : les uridine-P.P-glucose-acyle transférases, et nous avons étudié tout particulièrement l'une d'entre elles : l'uridine-P.P-glucose-anthranyl transférase [1].

Les études que nous avons entreprises sur cette enzyme nous ont conduits à penser que certaines nucléoside-P.P-glucide transférases, aujourd'hui classiques, pourraient posséder dans leur « zone active » et dans le voisinage immédiat du site « nucléosidophile » un site « acylophile » similaire à celui des transférases que nous avons décrites.

Une telle éventualité nous intéresse à différents titres; elle nous permettrait, en particulier, de proposer un mécanisme unique pour expliquer l'activité biologique d'un groupe de métabolites et d'antimétabolites, présentant des structures chimiques analogues, et dont nous avons déjà étudié le comportement vis-à-vis de l'uridine-P.P-glucose-anthranyl transférase [(2), (3), (4)].

Nous présentons aujourd'hui les premiers résultats des études entreprises dans cette voie : ceux qui intéressent l'uridine-P.P-glucose-glycogène transférase du muscle de lapin.

Techniques. — Les préparations des uridine-P.P-glucose-anthranyl transférases microbienne et végétale [5], ainsi que la technique de dosage de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique [6] ont déjà été décrites. L'uridine-P.P-glucose-glycogène transférase [7] est obtenue en broyant le muscle de lapin en présence d'une solution aqueuse renfermant du Tris (0,1 M) et de l'E. D. T. A. (0,001 M), pH 8,0 à basse température, pendant 3 mn, dans un « Virtis ». On centrifuge à 23 000 $\times g$ pendant 10 mn. Le liquide surnageant est de nouveau centrifugé à 70 000 $\times g$ pendant 1 h. Les culots ainsi obtenus sont gardés à — 30° pendant une nuit, puis repris par de l'eau. Ce sont ces dernières suspensions que nous avons utilisées dans ce travail. Nous admettons que les quantités de glycogène formé sont proportionnelles aux quantités d'uridine-P.P-glucose consommées, celui-ci est dosé selon la technique de Ströminger [8].

Résultats. — Nous avons montré que l'acide salicylique inhibe la biosynthèse de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique, que celle-ci soit catalysée par la transférase végétale ou par la transférase microbienne, et qu'il inhibe également la biosynthèse du glycogène catalysée par la transférase animale (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

Action de l'acide salicylique sur la synthèse de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique et sur la synthèse du glycogène.

Acide salicylique (mM) ...	0.	6,5.	13,1.	26,3.	0.	7,2.	14,5.
Pourcentage de...........	Ester glucosidique synthétisé.				Glycogène synthétisé.		
Enzyme microbienne : A...	100	74	65	35	–	–	–
» végétale : B.......	100	38	25	–	–	–	–
» de muscle : C.....	–	–	–	–	100	75	45

A. Le milieu réactionnel renferme en outre : UDPG brut [1], acide anthranilique 2,2 mM, citrate de soude M/40 à pH 6,40 et l'acide salicylique aux concentrations indiquées sur le tableau. Incubation : 5 h à 37°. La concentration finale en enzyme est de 0,54 ‰ [exprimée en azote (Kjeldahl)].

B. Mêmes conditions expérimentales que A. La concentration finale en enzyme est de 1,22 ‰ [exprimée en azote (Kjeldahl)].

C. Le milieu réactionnel renferme en outre : UDPG (Sigma), 0,33 mM; glycogène, 0,26 ‰; $MgCl_2$, 3 mM; cystéine, 7,5 mM; Tris 57 mM; pH 7,2 et l'acide salicylique aux concentrations indiquées sur le tableau. Incubation : 15 mn à 30°. Concentration de l'enzyme non déterminée.

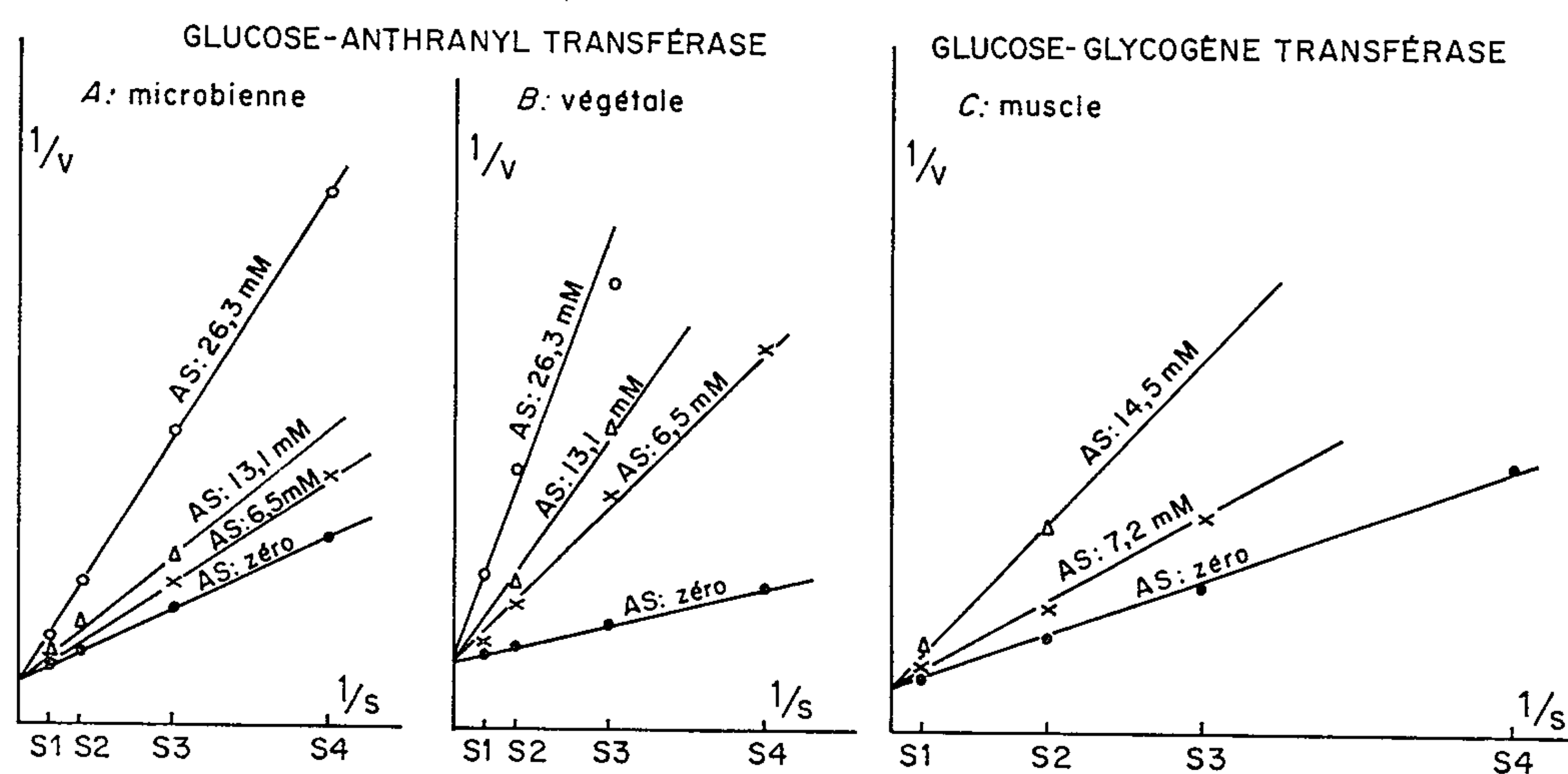


Fig. 1. — Inhibition des transglucosidases par l'acide salicyclique. (Représentée selon la méthode de Lineweaver et Burk.)

Sur les figures A et B sont portées en abscisse les inverses des concentrations d'acide anthranilique. Ces concentrations sont : S_1 = 22 mM; S_2 = 11 mM; S_3 = 4,4 mM; S_4 = 2,2 mM. On porte en ordonnée les inverses des concentrations d'ester glucosidique synthétisé.

Sur la figure C sont portées en abscisse les inverses des concentrations de glycogène introduit. Ces concentrations sont : S_1 = 2,66 ‰; S_2 = 0,532 ‰; S_3 = 0,266 ‰; S_4 = 0,133 ‰. On porte en ordonnée les inverses des quantités d'UDPG consommées.

En utilisant la méthode de Lineweaver et Burk ([9]), nous avons alors montré que l'inhibition exercée par l'acide salicylique était strictement compétitive vis-à-vis de l'acide anthranilique dans le cas des glucose-anthranyl transférases et vis-à-vis du glycogène dans le cas de la glucose-glycogène transférase (voir *fig.* 1).

Discussion. — Les résultats que nous présentons ici impliquent nécessairement que l'uridine-P.P-glucose-glycogène transférase du muscle de lapin possède un site « acylophile » de structure analogue à celle du site « acylophile » des uridine-P.P-glucose-anthranyl transférases microbienne et végétale. Ils impliquent aussi que ce site participe à la constitution du site « glycogénophile » de l'enzyme. Nous pouvons schématiser ces faits en représentant l'uridine-P.P-glucose-glycogène transférase de la façon suivante :

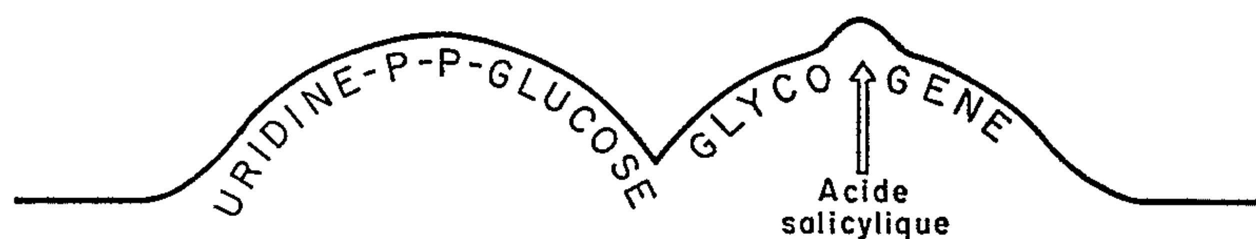


Fig. 2.

Ces résultats plaident en faveur des hypothèses que nous avions émises à plusieurs reprises [(2), (3), (4)], et que nous avons rappelées au début de cette Note.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) D. TABONE, *Comptes rendus*, 241, 1959, p. 1521.
(2) J. TABONE et G. JACOBELLI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1533.
(3) J. TABONE, G. JACOBELLI et L. DLUZNIEWICZ, *Ann. Inst. Past.*, 104, 1963, p. 771.
(4) J. TABONE et G. JACOBELLI, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 719.
(5) J. TABONE, G. JACOBELLI et D. TABONE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 41, 1959, p. 1497.
(6) G. JACOBELLI, J. TABONE et D. TABONE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 40, 1958, p. 955.
(7) R. HAUK et D. H. BROWN, *Biochim et Biophys. Acta*, 33, 1959, p. 556.
(8) J. L. STRÖMINGER, E. S. MAXWELL, J. AXELROD et H. M. KALCKAR, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 79.
(9) H. LINEWEAVER et D. BURK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

(*Institut Pasteur,*
25, *rue du Docteur-Roux, Paris,* 15e.)

VIROLOGIE. — *Identification par la microscopie électronique de particules de nature probablement virale dans les liaisons granulomateuses d'une histiocytose « X » pulmonaire.* Note (*) de Mme **Françoise Basset** et M. **Jude Turiaf**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans un fragment pulmonaire prélevé pour biopsie au cours d'une histiocytose « X », des particules probablement virales, d'un type non connu, tubulaires, à symétrie hélicoïdale, ont été mises en évidence. L'hypothèse d'une surinfection banale semble pouvoir être écartée. Des recherches ultérieures sont nécessaires pour étudier le rôle pathogène éventuel de ce virus.

L'histiocytose « X » (ou réticulose « X ») pulmonaire est une granulomatose chronique évoluant vers la fibrose diffuse. Des Bactéries, divers parasites, agents fongiques ou virus, ont été incriminés à son origine, de même qu'on a pu suggérer le rôle pathogénique de réactions d'hypersensibilité, ou évoquer la parenté de cette affection avec la granulomatose maligne ou maladie de Hodgkin.

Aucun argument définitif n'a pu être apporté en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses, et l'étiologie de l'histiocytose « X » est aujourd'hui encore ignorée.

Nous avons pu étudier au microscope électronique un prélèvement par biopsie pulmonaire d'un cas d'histiocytose « X ». Nous avons identifié, dans le cytoplasme des histiocytes pathologiques, des structures d'aspect viral dont la présence pose le problème de leur rôle éventuel dans l'étiologie de la maladie.

Les particules que nous avons observées, très nombreuses dans certaines cellules, affectent pour la plupart une forme allongée, filamenteuse, apparemment tubulaire. Leur diamètre extérieur est fixe, de 420 Å environ. Deux diamètres intérieurs ont été approximativement mesurés : celui de la zone claire qui sépare les deux limites pariétales, opaques aux électrons (330 Å), et celui de la cavité ou du filament axial (110 Å). La longueur des particules, telle qu'elle peut être mesurée sur les coupes, est variable, allant de quelques dixièmes de μ à 1 μ et plus. Elles présentent parfois à l'une de leurs extrémités, plus rarement dans leur région médiane, une dilatation en forme d'ampoule, de diamètre variable, limitée par une membrane lisse.

Une striation transversale de la limite externe des corps tubulaires suggère une symétrie hélicoïdale. La période de l'hélice serait d'environ 120 Å.

Au voisinage d'une particule typique, nous avons observé des filaments d'un diamètre inférieur, curvilignes, situés dans une zone cytoplasmique d'aspect densifié.

Le siège des particules dans les cellules pathologiques est le plus souvent superficiel, à peu de distance de la membrane cytoplasmique qu'elles atteignent parfois, paraissant s'insérer sur cette membrane. Certaines cependant sont proches du noyau, sans jamais entrer en contact avec la membrane nucléaire.

Aucun organite intra-cellulaire connu ne réalise d'image semblable, et les caractères que nous avons observés évoquent des structures virales.

Beaucoup d'éléments manquent encore, qui permettraient de classer cet agent. Il est bien évident que le virion doit avoir une longueur constante, les différences de longueur que nous avons signalées tenant à des incidences de coupe.

Nous ne pouvons pas déterminer encore la longueur du virion normal.

Nous ne savons pas non plus s'il s'agit éventuellement d'un virus à RNA ou à DNA, ni si ce virus présumé possède une enveloppe.

D'après les images que nous avons observées, la nucléocapside semblerait nue.

Parmi les virus à symétrie hélicoidale, on ne connaît jusqu'ici aucun virion possédant une nucléocapside d'un diamètre aussi important. Il pourrait donc s'agir d'un microorganisme nouveau.

De toutes façons, il ne saurait s'agir ni d'un pox virus, ni d'un myxovirus, ni d'un paramyxovirus : le diamètre de la nucléocapside y est respectivement de 100, 90 et 180 Å.

Il ne paraît donc pas s'agir d'une surinfection banale.

Ceci ne veut pas dire bien entendu que les particules dont nous avons décelé la structure soient nécessairement l'agent de l'histiocytose « X » pulmonaire.

De nouvelles recherches sont indispensables avant qu'aucune conclusion ni même aucune hypothèse puissent être formulées.

Nous tenons cependant à attirer l'attention sur la présence de particules probablement virales de type particulier dans un cas d'histiocytose « X ». Il vaut la peine, semble-t-il, que cet agent soit systématiquement recherché dans d'autres cas de cette maladie, dans sa localisation pulmonaire comme dans les autres affections actuellement considérées comme appartenant à la même pathologie, par exemple dans le granulome éosinophile de l'os.

Explication des Planches.

Planches I et II.

Structures tubulaires, apparemment à symétrie hélicoïdale, proches de la membrane cytoplasmique *M. C.*

Fixation acide osmique. Inclusion Epon. Coloration acétate d'uranyle. Microscope Hitachi. [G : (I) × 150 000, (II) × 130 000].

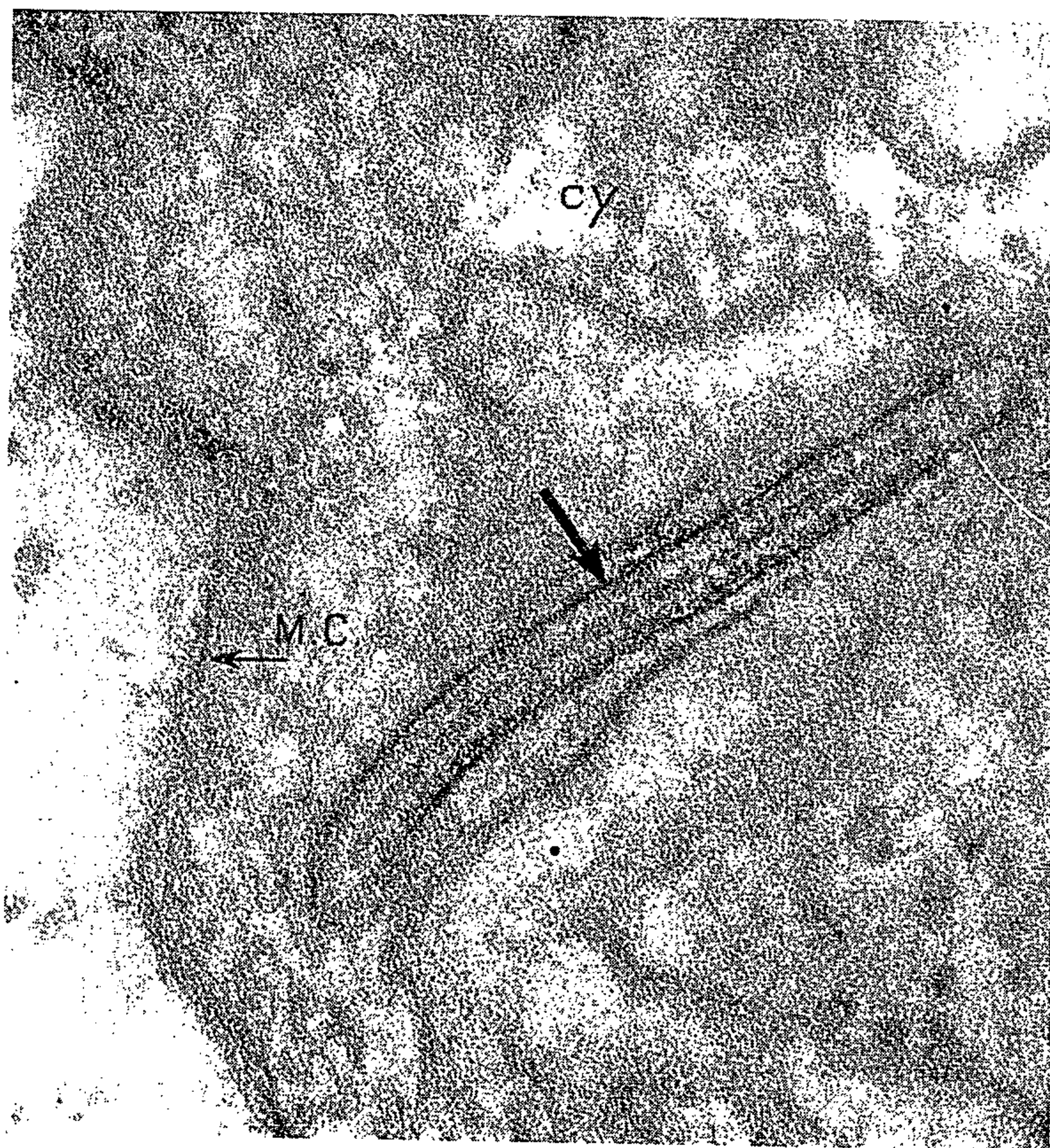
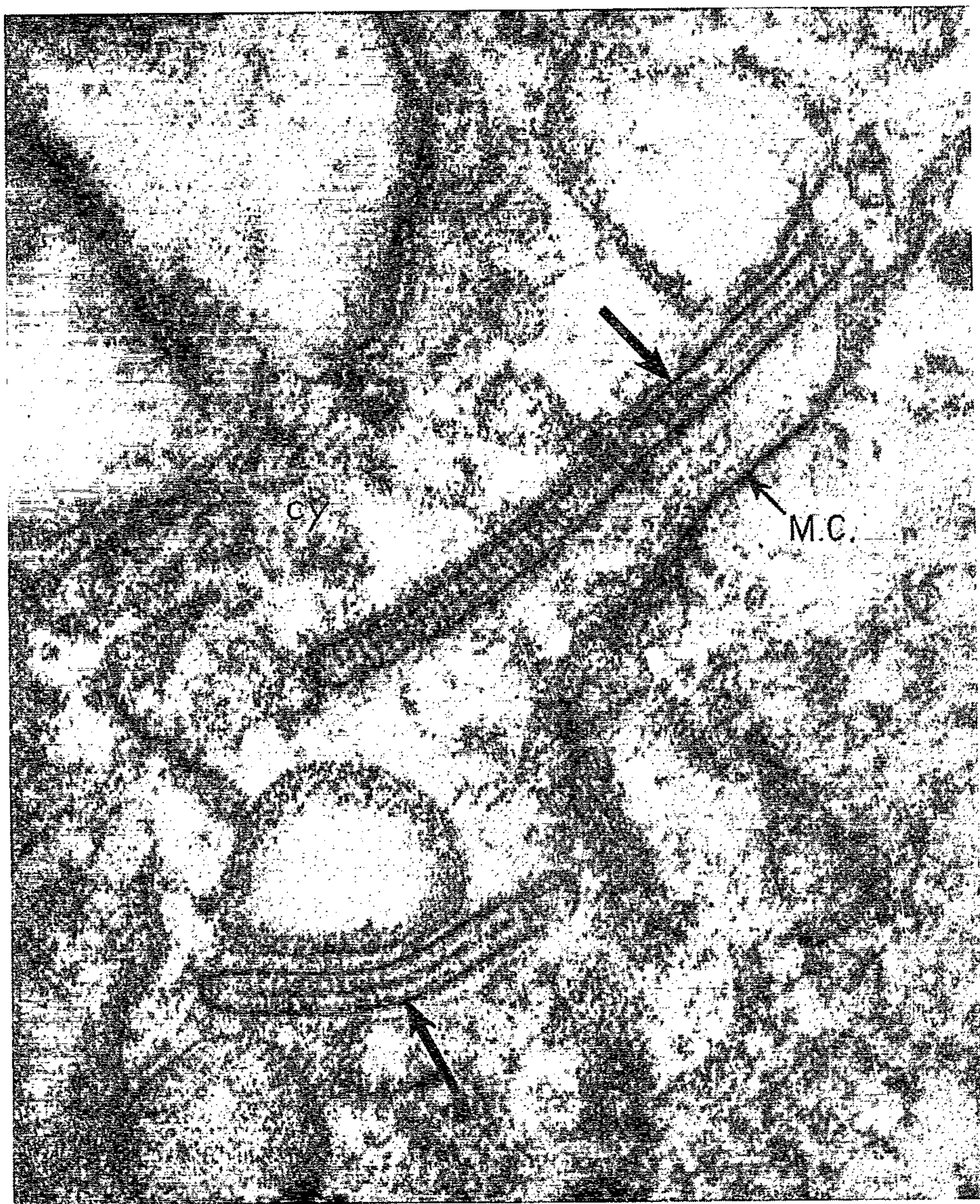

cy
MC

PLANCHE II.



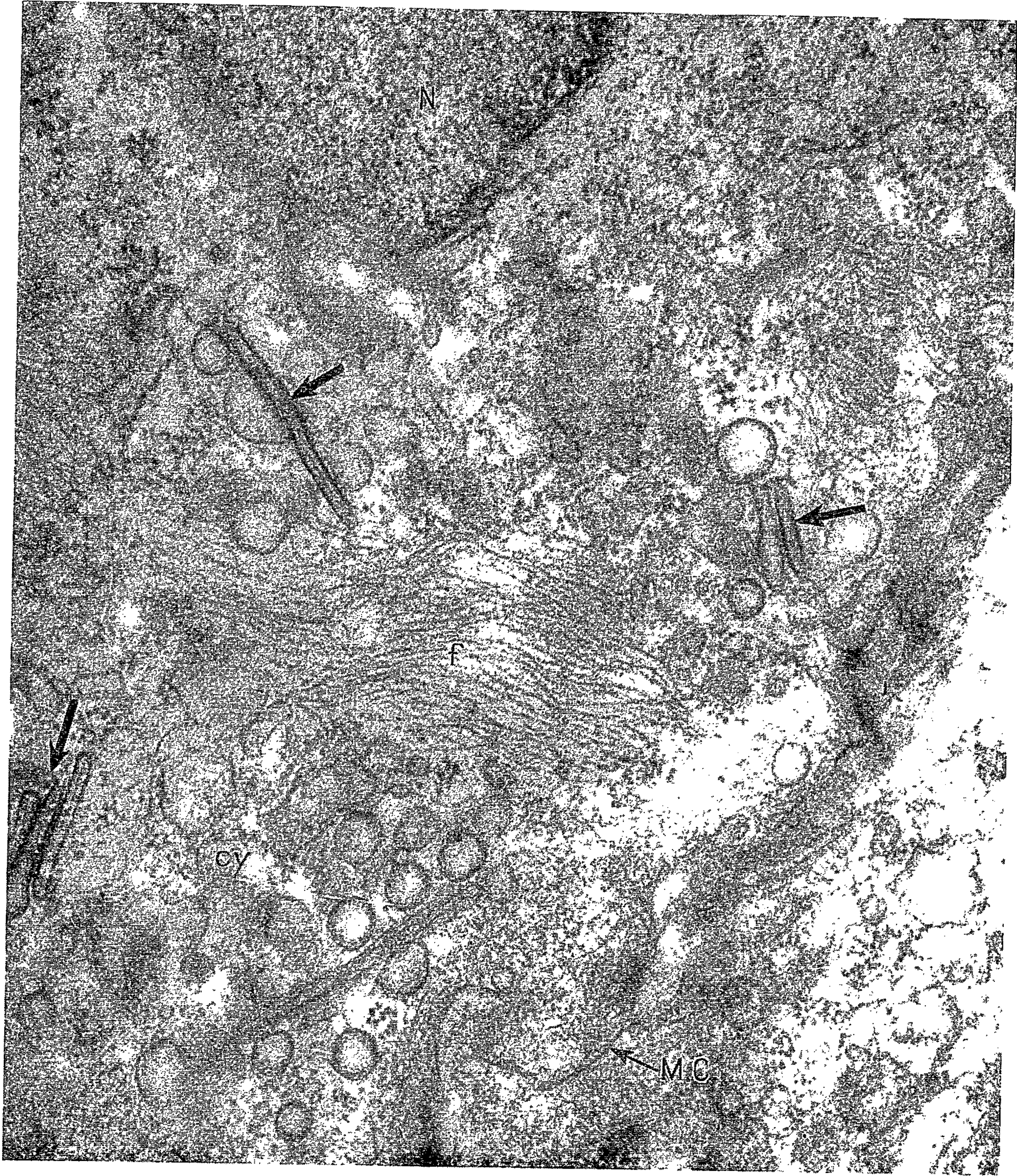

N
f
cy
M.C.

PLANCHE IV.

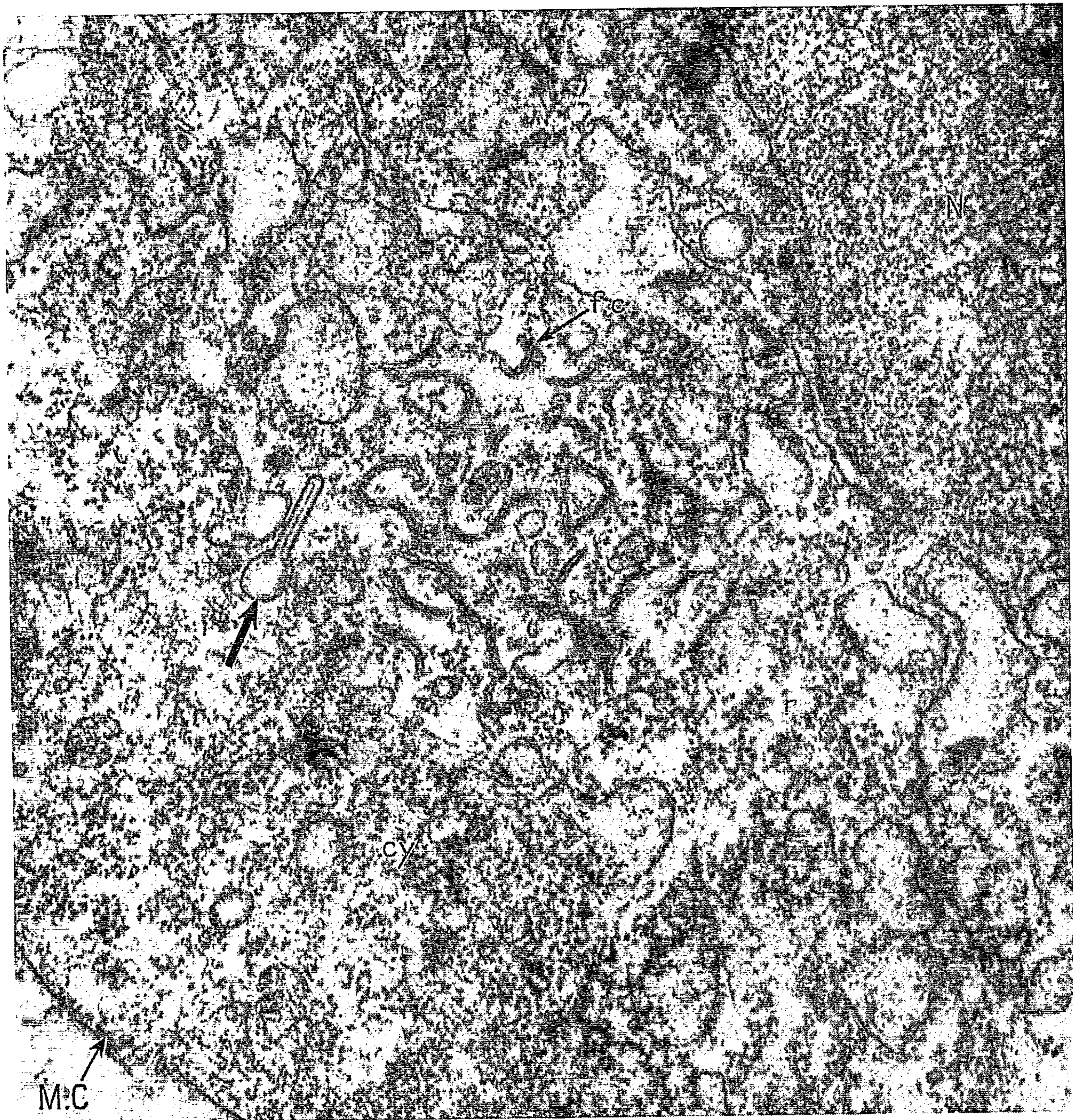


Planche III.

Plusieurs structures tubulaires dans le cytoplasme d'un histiocyte (flèches). *f*, fibrilles intra-cytoplasmiques. Fixation acide osmique. Inclusion Epon. Coloration acétate d'uranyle. Microscope R. C. A. EMU 3. (G × 43 750).

Planche IV.

Amas de filaments curvilignes au voisinage d'une particule dilatée en ampoule à l'une de ses extrémités (flèche). *r*, ribosomes. Fixation acide osmique. Inclusion Epon. Coloration acétate d'uranyle. Microscope R. C. A. EMU 3. (G × 35 750).

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) D. Auld, *A. M. A. Arch. Pathol.*, 63, n° 1, 1957, p. 113-131.
(2) M. Bariety, O. Monod, C. Coury, P. Choubrac et J. Paillas, *J. franç. Méd. Chir. thor.*, 16, n° 4, 1962, p. 381-406.
(3) W. Bernhard, *Cancer Res.*, 20, 1960, p. 712-727.
(4) S. Dales, *Amer. J. Med.*, 38, n° 5, 1965, p. 699-715.
(5) F. Haguenau et K. H. Hollmann, *Bull. Cancer*, 50, n° 1, 1963, p. 29-48.
(6) A. Lwoff, R. W. Horne et P. Tournier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4225.
(7) S. Matsumoto, *J. Cell. Biology*, 19, 1963, p. 565-591.
(8) C. Nezelof et C. Guibert, *Arch. franç. Péd.*, 20, 1963, p. 1063-1103.

(*Chaire de Pathologie respiratoire de la Faculté de Médecine de Paris, Hôpital Bichat,* 170, *boulevard Ney, Paris,* 18e
et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S.,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

IMMUNOLOGIE. — *Influence du chauffage sur les diverses propriétés de l'α-staphylotoxine et, en particulier, sur son pouvoir inflammatoire.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Pierre Lalouette**, Mmes **Henriette Richou** et **Nicole Mantel**, présentée par M. Clément Bressou.

En 1935, l'un de nous a montré avec G. Ramon (1) que les propriétés antigènes et les propriétés toxiques (hémolytiques, nécrosantes, etc.) des toxines staphylococciques α, chauffées pendant 40 à 45 mn, commencent à s'altérer à la température de 50°, elles sont déjà très altérées à 55° et presque complètement détruites à 60°.

Il a été confirmé (2), par la suite, que le chauffage d'une demi-heure à 60° est le plus favorable à la destruction de l'hémolysine α.

D'autre part, on sait (3) que le pouvoir gélatinolytique des filtrats de culture du staphylocoque résiste au chauffage pendant une demi-heure à 40, 50 ou 60°, mais subit une baisse appréciable à 70°. Ces filtrats ne possèdent généralement plus aucun pouvoir gélatinolytique après chauffage pendant une demi-heure à 80°; toutefois, quelques rares échantillons conservent encore un certain pouvoir gélatinolytique.

Il a été constaté (4), enfin, sur 14 toxines staphylococciques, qu'après chauffage pendant une demi-heure à 60°, quatre conservaient leur activité

Tableau I.

N° de la toxine.	Dose minimale hémolytique.	Dose test hémolytique.	Pouvoir inflammatoire (*). Poids de l'œdème (mg).	Pouvoir inflammatoire (*). Volume de l'œdème (ml).	Nombre de souris mortes à la 24e heure.	Activités (en unités) vis-à-vis. de la tributyrine.	Activités (en unités) vis-à-vis. de la tristéarine.
Toxine 4420 :							
Non chauffée...	<1/2 000	<0,05	487	0,5	11 (**)	+1-3	+1 -3
Ch. à 50°.....	<1/2 000	+0,05-0,10	707	0,7	6	+1-3	—1
» 55......	+1/50-1/30	+1	326	0,15	0	—1	—1
» 60......	+1	+1	158	0,05	0	—1	—1
» 70......	+1	+1	208	0,2	0	—1	—1
» 80......	+1/30-1/10	+1	207	0,25	0	—1	—1
» 100......	+1	+1	190	0,2	0	—1	—1
Toxine 4424 :							
Non chauffée...	<1/2 000	<0,05	425	0,3	8 (**)	+1-3	+3-10
Ch. à 50°.....	<1/2 000	<0,05	693	0,7	3	—1	+1- 3
» 55......	+1/50-1/30	+1	850	0,8	0	—1	—1
» 60......	+1	+1	191	0,2	0	—1	—1
» 70......	+1	+1	214	0,1	0	—1	—1
» 80......	+1/30-1/10	+1	172	0,15	0	—1	—1
» 100......	+1	+1	170	0,2	0	—1	—1

(*) Compte tenu de nos conditions expérimentales, des différences de ± 10 % ne sont pas significatives.

(**) Comme nous l'avons précédemment indiqué, il est possible que les résultats obtenus soient, dans certaines séries influencés par le nombre élevé d'animaux ayant succombé.

TABLEAU II.

Nº de la toxine.	Dose minimale hémolytique.	Dose test hémolytique.	Pouvoir inflammatoire. Poids de l'œdème (mg).	Pouvoir inflammatoire. Volume de l'œdème. (ml).	Nombre de souris mortes à la 24ᵉ heure.	Activités (en unités) vis-à-vis de la gélatine.	de la fibrine.	du jaune d'œuf.	de la tribu-tyrine.	de la tripal-mitine.	de la tri-stéarine.
Toxine 4 450 :											
Non chauffée...	+1/2000–1/1500	+0,05–0,10	857	0,5	2	+3–5	+10–30	+5–10	+3–5	+1–3	+10–30
Ch. à 50°......	1/1500	0,10	936	0,8	0	+1–3	+10–30	+5–10	+3–5	+1–3	+ 5–10
» 55......	+1/50–1/30	+1	555	0,45	0	+1–3	+10–30	+5–10	+1–3	+1–3	+ 5–10
» 60......	+1	+1	92	0,2	0	+1–3	+10–30	+5–10	+1–3	+1–3	+ 3– 5
» 70......	+1	+1	95	0,1	0	+1–3	+10–30	—1	—1	—1	—1
» 80......	+1/30–1/10	+1	110	0,1	0	—1	+10–30	—1	—1	—1	—1
» 100......	+1	+1	115	0,1	0	—1	+ 3–10	—1	—1	—1	—1
Toxine 4 451 :											
Non chauffée...	+1/1500–1/1000	+0,05–0,10	829	0,55	1	+3–5	+10–30	+5–10	+1–3	+1–3	+10–30
Ch. à 50°......	+1/1000–1/500	—10–0,15	868	0,85	0	+1–3	+10–30	+5–10	+1–3	+1–3	+ 5–10
» 55......	+1/10–1/3	+1	121	0,20	0	+1–3	+10–30	+5–10	+1–3	+1–3	+ 5–10
» 60......	+1	+1	97	0,10	0	+1–3	+10–30	+5–10	+1–3	—1	+ 5–10
» 70......	+1	+1	105	0,15	0	+1–3	+10–30	—1	—1	—1	—1
» 80......	+1/10–1/3	+1	113	0,10	0	+1–3	+10–30	—1	—1	—1	—1
» 100......	+1	+1	95	0,10	0	—1	+ 3–10	—1	—1	—1	—1

vis-à-vis du jaune d'œuf et cinq vis-à-vis de la caséine. Après chauffage pendant le même temps à 70°, deux conservaient encore une activité vis-à-vis du jaune d'œuf et deux vis-à-vis de la caséine. Après chauffage à 100°, ces propriétés enzymatiques avaient disparu.

Poursuivant nos recherches sur le pouvoir inflammatoire de l'α-staphylotoxine (5), nous avons étudié comparativement (sur des lots de 12 souris de 18 à 20 g), les propriétés léthales, phlogistiques, hémolytiques et enzymatiques de quatre toxines staphylococciques (4 420 et 4 424 obtenues avec la souche M et 4 450 et 4 451 obtenues avec la souche Wood) non chauffées ou chauffées une demi-heure à 50, 55, 60, 70, 80 et 100°.

Les tableaux I et II rendent compte des résultats obtenus.

Conclusions. — Le titrage des propriétés de plusieurs lots d'α-staphylotoxines chauffées pendant 30 mn à des températures différentes a donné les résultats suivants :

1° Le pouvoir antigène de la toxine staphylococcique, mis en évidence par l'évaluation de la dose test hémolytique, subit une légère baisse à partir de 50° et est complètement détruit après chauffage à 55°.

2° Le pouvoir hémolytique est détruit à partir de 60°. Toutefois, comme nombre d'auteurs — dont Landsteiner et Rauchenbichler — nous avons constaté qu'il est seulement très atténué après chauffage à 80°, alors qu'il disparaît de nouveau après chauffage à 100°.

3° Le pouvoir inflammatoire de la toxine diminue considérablement à partir de 55-60°.

4° Quant aux propriétés enzymatiques : le pouvoir fibrinolytique résiste au chauffage à 100°; le pouvoir gélatinolytique est détruit à 70-80°; les activités vis-à-vis du jaune d'œuf, de la tributyrine, de la tripalmitine, de la trioléine disparaissent après chauffage à 70°.

Il apparaît donc que les diverses propriétés des toxines staphylococciques ont des thermostabilités différentes, ce qui permet de les différencier les unes des autres.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) G. Ramon et R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 120, 1935, p. 290.

(2) R. Richou, *Annali Sclavo*, 2, 1960, p. 447.

(3) R. Richou et R. Kourilsky, *Rev. Immunol.*, 18, 1954, p. 140.

(4) R. Richou, Cl Quinchon et Mme R. Richou, *Annali Sclavo*, 4, 1962, p. 90.

(5) *Voir*, à ce propos : R. Richou, P. Lallouette, Mmes H. Richou et N. Mantel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3895; P. Lallouette, R. Richou, Mmes N. Mantel et A. Schwartz, *Rev. Immunol.*, 28, 1964, p. 293.

(36, *allée des Haras, Vaucresson, Seine-et-Oise.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 NOVEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE ROY.

CORRESPONDANCE.

Le Maire de la ville d'Épinal informe l'Académie des diverses Cérémonies prévues à l'occasion de l'inauguration du **GROUPE SCOLAIRE CHRISTIAN CHAMPY** qui aura lieu le 13 novembre 1965.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Historique de la Percée du Mont-Blanc* (*Les Précurseurs*). Première Partie, 1814-1945, par PAUL GUICHONNET et UGO BERNIERI, où sont rappelés les projets d'Adolphe Godin de Lepinay, donateur de l'Académie.

2° *Cours de Mécanique générale, Propédeutique et Licence*, par HENRI CABANNES.

3° Répertoire National des Laboratoires : *La Recherche Universitaire, Sciences exactes et naturelles*, Tome I : Physique.

4° Ciba Foundation, Study Group n° 22 : *Gonadotropins : Physico-chemical and Immunological Properties.*

5° *Leukemias, Early Diagnosis, Hemathormon Treatment*, par VICTOR CASTRO PAULLIER.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **ANDRÉ LALLEMAND** signale la présence de M. **POL SWINGS**, Associé étranger, Professeur à l'Institut d'Astrophysique de Sclessin, Belgique. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité des suffrages, M. **Robert Warnecke** est élu Correspondant pour la Section des Membres libres et des Applications de la science à l'industrie en remplacement de *Gino Cassinis*, décédé.

DÉSIGNATIONS.

M. **Paul Lévy** est désigné pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu, le 13 novembre 1965, à l'**Accademia Nazionale dei Lincei** à Rome, en mémoire de son Associé étranger, M. **Jacques Hadamard.**

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à l'une des places de Membres libres créées par le Décret du 14 juin 1965, présente la liste suivante :

En première ligne...........	M.	**Maurice Letort**
En deuxième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*...	MM.	**René Hazard** **Pierre Jacquinot**
En troisième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*...	MM.	**Jean-Albert Gautier** **Auguste Loubatières** **René Wurmser**

A ces noms, l'Académie adjoint ceux de MM. **Alexandre Monnier, Henri Normant, Guillaume Vallette.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 45 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'octobre 1965.

Light in Land fertility, by Nil Ratan Dhar, in *Indian photobiology Group*, n° 2, 1965. Calcutta-26, Chittaranjan National Cancer Research Centre; 1 fasc. 25 cm.

Crystal structures of Minerals, by Sir Lawrence Bragg and G. G. Claringbull, with a chapter by W. H. Taylor. London, G. Bell Sons Ltd, 1965; 1 vol. 22,5 cm.

Archives d'Anatomie microscopique et de Morphologie expérimentale. Tome 54, n° 1, janvier-mars 1965 : *Travaux du IVe symposium international d'Endocrinologie comparée*, publiés par Louis Gallien. Paris, Masson et Cie; 1 vol. 24 cm.

Les matériaux semi-conducteurs, par Michel Rodot. Préface de M. Pierre Aigrain. Paris, Dunod, 1965; 1 vol. 24 cm.

Trophic reactions of the adenohypophysis to adrenalectomy, castration and thyroidectomy in male Rats, by V. Schreiber and Vlasta Kmentova. Reprinted *Folia Biologica*, Praha, 11, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Propagation des vibrations transversales sinusoïdales de moyenne longueur d'onde le long d'une barre prismatique quasi élastiquement déformable, par Henry Favre. *Étude des vibrations d'une coque sphérique viscoélastique sous l'action de diverses pressions intérieures variables en fonction du temps*, par Henry Favre. Lausanne, Édition de la Société du *Bulletin technique de la Suisse romande*, 1964 et 1965; 2 fasc. 29,5 cm.

Opera omnia. Prof. Takaoko Sasaki. Tokyo, Sasaki Institute, Sasaki Foundation, 1965; 1 vol. 26,5 cm.

Introduction à la Chimie. Propriétés générales des molécules et ions. Structure et réactivité des molécules organiques, par Jean Jullien. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

La transformation de convolution, par I. I. Hirschman et D. V. Widder. Traduit de l'anglais par B. Pénicaut. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

Aspects de la pensée de Mendel, par Jacques Piquemal. Université de Paris, Palais de la découverte, Série D 102, 1965; 1 fasc. 18 cm.

Centre national de Volcanologie (Belgique). Publication n° 32 : *Carte volcanologique des Virunga* (Afrique centrale). Feuille n° 1 : *groupe occidental. Introduction générale* et *Notice explicative* de la feuille n° 1, par R. L. G. Thonnard et Marcel-E. Denaeyer. Bruxelles, 1965; 1 fasc. 30 cm (présenté par M. Jean Orcel).

Topologie et géométrie différentielle. Cahiers du Séminaire dirigé par Charles Ehresmann, vol. VII, 1965. Paris, Institut Henri Poincaré; 1 vol. 27 cm.

The 1964 *Peking symposium*, publié par le Secrétariat de ce Symposium, 1965; 1 vol. 29,5 cm.

Emmanuel Leclainche. *Histoire illustrée de la Médecine vétérinaire*, présentée par M. Gaston Ramon, t. I et II. Paris, Éditions Albin Michel, 1955; 2 vol. 32 cm.

Atlas de microfractographies électroniques des ruptures fragiles et prématurées. Paris, Service technique des constructions et armes navales, 1964; 1 vol. 31 cm.

XVe Congrès international d'Astronautique, Varsovie 1964. Tomes I, II, III. Éditeur en chef : Michal Lunc. Éditeurs : E. A. Brun, G. N. Duboshin et F. Hilton. Paris, Gauthier-Villars, 1965 et Varsovie, PWN-Polish Scientific Publishers; 3 vol. 24,5 cm.

Monographies internationales de mathématiques modernes. 6. *Méthodes élémentaires dans la théorie analytique des nombres*, par A. Gelfond et Y. Linnik. Traduit par Myriam et Jean-Luc Verley. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

Journal of ultrastructure research, vol. 13, 1965 : *Étude ultrastructurale des cellules gonadotropes antéhypophysaires, chez le Hamster doré* (Mesocricetus auratus *Waterh.*), par C. Girod et P. Dubois. New York and London, Academic Press; 1 fasc. 24 cm.

L'aplasie myélo-lymphoïde de l'irradiation totale. Expression, applications, traitement, par GEORGES MATHÉ, JEAN-LOUIS AMIEL et LÉON SCHWARZENBERG. Préface de M. Z. M. BACQ. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 27,5 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Cinétique et mécanisme de la pyrolyse du diméthylzinc*, par Mme IRMA LAMBERT-PACHT, Rapport C. E. A.-R 2716 (Thèse). *Étude de l'oxydation des poudres d'uranium à basse température et son application au frittage de poudres d'uranium oxyde*, par MADELEINE CONTE-ALBERT, Rapport C. E. A.-R 2828 (Thèse). Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1965; 2 fasc, 27 cm.

Rijksuniversiteit te Gent. Rectorat van Prof. J. J. BOUCKAERT. *Algemene inlichtingen en rooster der cursussen*, Academiejaar 1965-1966; 1 vol. 24 cm.

The Smithsonian Institution an establishment for the increase and diffusion of Knowledge among men, by WALTER KARP. Published by the Smithsonian Institution in association with The Editors of American heritage magazine, s. d.; 1 vol. 28,5 cm.

Smithsonian Research opportunities Science, Fine Arts, History, 1966-1967. Washington, Smithsonian Institution, 1965; 1 fasc. 21,5 cm.

The great design. Two lectures on the Smithson Request by John Quincy Adams. Introduction by WILCOMB R. WASHBURN. Foreword by L. H. BUTTERFIELD. Washington, The Smithsonian Institution, 1965; 1 vol. 23,5 cm.

La liaison France-Angleterre : tunnel ou pont, par ANTOINE BONTE; 1 page, s. d. 27 cm.

Bulletin de la Carte géologique de la France. Tome LVI, n° 255, 1958 : *Le Bathonien de la région de Marquise. Le Wealdien du Boulonnais* (feuilles de Marquise et Boulogne au 1/50 000), par ANTOINE BONTE, J.-J. COLLIN, I. GODFRIAUX et B. LEROUX; Tome LVI, n° 257, 1958 : *Portlandien et Wealdien du Boulonnais. Tectonique. Destruction des falaises* (feuilles de Marquise et de Boulogne au 1/50 000), par ANTOINE BONTE, J.-J. COLLIN, A. LEROUX et M. WATERLOT; Tome LVII, n° 261, 1960 : *La structure des grandes failles du Boulonnais au voisinage du Cap Gris-Nez* (feuille de Marquise au 1/50 000), par ANTOINE BONTE, B. LEROUX et J.-CL. THIBAUT; Tome LIX, n° 269, 1962 : *L'Aptien du Boulonnais*, par ANTOINE BONTE et PAUL BROQUET; 4 tirages à part 24 cm.

Bulletin de la Société géologique de France, Tome I, 1959 : *Influence des morts-terrains sur l'exploitation des matériaux de construction*, par ANTOINE BONTE; 1 tirage à part 27 cm.

Annales de la Société géologique du Nord. Tome LXXIX, 1959 : *La destruction des falaises du Blanc-Nez*, par ANTOINE BONTE et *Sur l'utilisation des eaux du Bathonien près du littoral boulonnais*, par ANTOINE BONTE; Tome LXXX, 1960 : *Sur la composition du Bathonien dans le Nord et l'Est de la France*, par ANTOINE BONTE; Tome LXXXI, 1961 : *Sur le système des ondulations jurassiques au Sud-Ouest du massif ardennais*, par J.-C. FISCHER et *Les concrétions siliceuses de l'Oxfordien Argovien des Ardennes. Le problème de la silice des roches sédimentaires*, par ANTOINE BONTE; Tome LXXXIII, 1963 : *Observations sur la Bathonien de Bucilly (Aisne)*, par ANTOINE BONTE, PAUL BROQUET et P. CELET. Lille, Imprimerie centrale du Nord; 6 extraits 27 cm.

Phénomènes en relation avec les seuils. Les formations noduleuses et la reprise sous-marine des sédiments, par ANTOINE BONTE. Extrait du 87e *Congrès des Sociétés savantes*, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Les remplissages karstiques, par ANTOINE BONTE. Extrait de *Sedimentology*. Amsterdam, Elsevier publishing Company, 1963; 1 extrait 24 cm.

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Granits du Permien et du Trias dans les sédiments rouges de la région de l'Oural septentrional*, par VASILII I. TCHALYCHEV, LILIJA M. VARIOUKHINA et VLADIMIR A. MOLIN. Moscou, 1965; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. Institut de Zoologie. *Le phyloxéra de la vigne et les mesures pour lutter contre lui*, par JAKOV I. PRINTS. Moscou, 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. Section sibérienne. *Mécanismes neuro-humoraux de la formation réticulée de la base du cerveau*, par ROSMISLAV I. IL'IOUTCHENOK. Moscou, 1965; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Richesse nationale et facteur temps*, par PETR I. POTEMKIN. Novosibirsk, Institut d'Économie et d'Organisation de la production industrielle, 1965; 1 fasc. 20 cm (en langue russe).

Id. *Flore alpine des monts du Saïan*, par LEONID I. MALYCHEV. Moscou, Institut de Biologie de Sibérie orientale, 1965; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Différenciation et vieillissement du neurome végétatif*, par LEONID I. KOROTCHKIN. Moscou, 1965; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Recherche des caractères favorables chez les brebis à laine fine*, par G. A. STAKAN, A. A. SOSKIN. Novosibirsk, 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *The Zoogeography of the Amur region*, by ALEKSEI I. KOURENTSOV. Moscou, 1965; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Cours d'équations différentielles ordinaires et d'équations de physique mathématique, par GALINA V. BOUCHMANOVA. Université de Kazan, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Quadrillage hydro-géologique et estimation régionale des ressources des eaux souterraines du Kazakstan. Alma-Ata, Académie des sciences, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de la R. S. S. de Géorgie. Institut de Métallurgie. *Croissance des cristaux normaux et de dislocation dans certains métaux colorés*, par FERDINAND N. TABADZE, TENZIZ I. KILIMAOURI. Moscou, 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Analyse statistique des chlorites et de leur type paragénitique, par KAZIMIR B. KENEJINSKAC. Moscou, 1965; 1 vol. 25,5 cm (en langue russe).

Étude des procédés de recyclage en technologie chimique, par MOURMOUZA F. NAGIEV. Bakou, 1965; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Le Tabac, son histoire et son bon usage, par PIERRE ZIVY, in *Le Monde en* 10-18. Union générale d'éditions, 1965; 1 vol. 18 cm.

Recherches sur la biosynthèse et le métabolisme des caroténoïdes dans les feuilles, par CLAUDE COSTES. Thèse. Paris, Institut national de la Recherche agronomique, 1964; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Roger Gautheret).

Éléments de Géologie en six langues (allemand, anglais, espagnol, esperanto, français, russe), par ANDRÉ CAILLEUX, A. EHRLICH, R. GÉRARD, A. GORODISKI, J. P. MICHEL et M. MORENO. Paris, Sedes, 1965; 1 vol. 24 cm.

Note sur les manuscrits de Joseph de Jussieu (1704-1779) *conservés à la Bibliothèque centrale du Muséum national d'histoire naturelle*, par YVES LAISSUS, in 89e *Congrès des Sociétés savantes*, Lyon, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Extraits de *Enseignement et diffusion des sciences en France au XVIIIe siècle : Le jardin du Roi*, par YVES LAISSUS et *Les cabinets d'histoire naturelle*, par YVES LAISSUS, Paris, Hermann, 1964; 2 fasc. 21 cm.

Union internationale de la Presse médicale. *Abréviations utilisées en médecine et en biologie médicale (allemand, espagnol, français, anglais, italien, portugais)*, par JEAN LEREBOULLET, WALTER TRUMMERT et GILBERTE D. KRASSNOFF; 1 vol. 24 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur la mesure de Hausdorff.* Note (*) de M. **Maurice Fréchet**, Membre de l'Académie.

Rappelons que, d'après Hausdorff, la mesure d'ordre α d'un ensemble E de points d'un espace distancié D est la borne inférieure des sommes $\sum r_n^\alpha$ où $\alpha > 0$ et où les r_n sont les rayons de sphères S_n telles que E soit couvert par les sphères S_n [1]. Désignons cette mesure par $M_{H,\alpha}E$.

Quand E est un ensemble linéaire appartenant à une droite Δ, si E est de mesure classique nulle, à tout $\varepsilon > 0$, correspond un système d'intervalles S_n couvrant E et tel que $\sum r_n < \varepsilon$.

On a alors $0 \leqq M_{H,1}E \leqq \varepsilon$ quel que soit $\varepsilon > 0$, d'où $M_{H,1}E = 0$.

En revenant au cas d'un espace distancié [2], considérons le cas où $M_{H,\alpha}E = 0$ pour au moins une valeur de α, soit $\alpha_0 > 0$.

Alors, pour tout $\varepsilon > 0$, il y a un système de sphères $S_n^{\alpha_0}$ de rayon r_{n,α_0} tel que $\sum\limits_n r_{n,\alpha_0}^{\alpha_0} < \varepsilon$. En prenant $\varepsilon < 1$, $\alpha_0 < \alpha$, on a $r_{n,\alpha_0} < 1$ et $\sum\limits_n r_{n,\alpha_0}^{\alpha} < \sum\limits_n r_{n,\alpha_0}^{\alpha_0} < \varepsilon$.

Donc, pour tout ε positif et < 1, on a

$$M_{H,\alpha} < \varepsilon \quad \text{pour} \quad \alpha_0 < \alpha.$$

Finalement, on voit que, pour un ensemble E donné de points de l'*espace distancié* D, si $M_{H,\alpha}E$ est nul *pour au moins une valeur* $\alpha_0 > 0$ de α, alors $M_{H,\alpha}$ est *aussi nul pour toute valeur de* $\alpha > \alpha_0$.

Dès lors, soit β *la borne inférieure des* α_0, s'il en existe, pour lesquels $M_{H,\alpha_0}E = 0$, *on aura* $M_{H,\alpha}E = 0$ *pour* $\alpha > \beta$ *et*

$$M_{H,\alpha} > 0 \quad \textit{pour} \quad 0 < \alpha < \beta.$$

— D'ailleurs, il peut arriver que β soit nul, c'est-à-dire que $M_{H,\alpha}E = 0$ pour tout $\alpha > 0$.

C'est, en effet, ce qui a lieu, en particulier quand E est dénombrable (en nombre fini ou non).

Soient, en effet, $a_1, a_2, \ldots$ les points de E. Il existe des systèmes de sphères S_n de centres a_n, rayon r_n dont l'ensemble couvre nécessairement E et tels que, pour η positif arbitraire,

$$(1) \qquad M_{H,\alpha}E \leqq \sum r_n^\alpha < M_{H,\alpha}E + \eta.$$

Mais si l'on remplace les S_n par des sphères S'_n de centre a_n et rayon θr_n, avec $\theta > 0$, le système des S'_n couvre aussi E et l'on aura

(2) $$M_{II,\alpha} E \leq \theta^\alpha \sum r_n^\alpha.$$

On peut prendre arbitrairement $\theta > 0$ et < 1, de sorte que θ^α soit aussi petit qu'on veut. Il en résulte que

$$M_{II,\alpha} E = 0 \qquad \textit{pour tout ensemble dénombrable } E$$

de points d'un espace distancié *et tout* $\alpha > 0$.

Ainsi, il peut arriver que

(3) $$M_{II,\alpha} E = 0 \qquad \text{pour tout } \alpha > 0.$$

Sans nous occuper de savoir si E est dénombrable ou non, supposons qu'on soit dans le cas (3). Alors, pour tout $\eta > 0$ et tout $\alpha > 0$, il existe au moins un système de sphères S_n, de rayons r_n, tel que

(4) $$0 < \sum_n r_n^\alpha < \eta.$$

Mais, pour tout $0 < \alpha < 1$, on a

$$\left(\sum_n r_n\right)^\alpha \leq \sum_n r_n^\alpha < \eta, \qquad \text{d'où} \qquad \sum_n r_n < \eta^{\frac{1}{\alpha}}.$$

Or, on a pu prendre $\eta < 1$, alors $\eta^{1/\alpha} \to 0$ quand $\alpha \to 0$. Quel que soit $\varepsilon > 0$, on a $\eta^{1/\alpha} < \varepsilon$ pour α assez petit, $\alpha < \gamma$, d'où

$$\sum r_n < \varepsilon \qquad \text{pour} \quad \alpha < \gamma.$$

Dès lors, si E est un ensemble porté sur une droite, E est de mesure nulle.

Plus généralement, supposons que E appartienne à un espace euclidien à un nombre fini, p, de dimensions. Le volume V_n d'une sphère S_n de rayon r_n est de la forme

$$V_n = \mu_p (r_n)^p,$$

où μ_p est un nombre positif indépendant de E.

Or, (4) peut s'écrire

$$\sum_n [(r_n)^p]^{\frac{\alpha}{p}} < \eta,$$

d'où

$$\left(\frac{1}{\mu_p}\right)^{\frac{\alpha}{p}} \sum_n (V_n)^{\frac{\alpha}{p}} < \eta,$$

d'où, pour $\alpha = p$:

$$\sum_n V_n < \eta\mu_p$$

Pour $\varepsilon (> 0)$ donné, prenons η tel que

$$\eta\mu_p = \varepsilon,$$

on aura

$$\sum V_n < \varepsilon \qquad \text{pour} \quad \alpha = p.$$

La mesure classique de E est donc nulle.

Ainsi, *dans les cas où la mesure classique est définie*, c'est-à-dire dans les cas où E appartient à un espace euclidien à un nombre fini, p, de dimension, *si l'on a*

$$M_{\text{II},\alpha} E = 0 \qquad \text{pour tout } \alpha > 0,$$

la mesure classique de E *est nulle.*

Passons du cas de $\beta = 0$ au cas de β infini. Peut-il arriver que β soit infini, c'est-à-dire que $M_{\text{II},\alpha}E$ soit positif quel que soit α ? Ce n'est pas possible si E est dénombrable.

Ce n'est pas non plus possible (dans les cas où la mesure classique est définie, c'est-à-dire dans les espaces D euclidiens à un nombre fini, p, de dimensions) quand E est de mesure classique nulle.

Car, dans ce cas, pour chaque $\varepsilon > 0$, il existe un système dénombrable de sphères S_n de rayon r_n et dont le volume est de la forme $\mu_p(r_n)^p$, (μ_p, fonction de p indépendante de n) tel que

$$\sum_n \mu_p (r_n)^p < \varepsilon,$$

d'où

$$M_{\text{II},p} E < \frac{\varepsilon}{\mu_p}$$

quel que soit ε et, par suite,

$$M_{\text{II},p} E = 0,$$

donc $M_{\text{II},\alpha}E = 0$ au moins pour $\alpha \geqq p$.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) M. Paul Lévy a généralisé cette notion : Soit $\varphi(x)$ une fonction numérique positive du nombre x. Paul Lévy appelle « φ mesure de E » et représente par $\mu_\varphi(E)$, la borne inférieure de $\sum \varphi(r_n)$, où les r_n sont définis comme plus haut.

(2) Notons que dans la suite on peut remplacer chaque espace distancié, par un espace plus général où l'inégalité triangulaire n'est pas nécessairement vérifiée.

(2, *rue Émile-Faguet, Paris*, 14e.)

ALGÈBRE. — *Étude des dérivations de certains corps.*
Note (*) de Mlle **Nicole Hallier**, présentée par M. René Garnier.

Soit K un corps de caractéristique p différente de o, extension purement inséparable d'exposant 1 d'un corps k. Nous cherchons à construire une dérivation D de K dans K dont le noyau soit k. Soit $(\rho_i)_{i\in I}$ une p-base de K sur k [1]. Nous donnerons deux procédés d'obtention de D, le premier n'étant pas valable lorsque I est non dénombrable tandis que le second ne l'est pas lorsque I est fini.

Soient J une partie de I distincte de I et i un élément de I — J. Considérons le corps A (resp. B) admettant J (resp. $J\cup\{i\}$) comme p-base sur k. Soient Δ une dérivation de A dans B de noyau k et β un élément de K — ImΔ tel que β soit dans A si Δ envoie A dans A ou β dans K — B, dans le cas contraire.

Lemme. — *Alors* Δ *peut se prolonger en une dérivation* $\bar\Delta$ *de* B *dans* K, *de noyau* k.

Considérons la dérivation $\bar\Delta$ de B dans K définie par

$$\bar\Delta x = \Delta x \quad \text{si} \quad x\in A,$$
$$\bar\Delta\rho_i = \beta.$$

Soit x un élément du noyau de $\bar\Delta$. Comme ρ_i^p appartient à k, nous pouvons supposer que x est un polynome en ρ_i à coefficients dans A de degré inférieur à p,

$$x = a_1\rho_i^{p-1} + \ldots + a_{p-1}\rho_i + a_p, \qquad a_i\in A,$$
$$\bar\Delta x = \Delta a_1\rho_i^{p-1} + \ldots + \Delta a_{p-1}\rho_i + \Delta a_p + \beta[a_1(p-1)\rho_i^{p-2} + \ldots + a_{p-1}].$$

a. La dérivation Δ *envoie* A *dans* A; les éléments ρ_i^j $(j = 0, 1, \ldots, p-1)$ constituent une base de B sur A; la nullité de $\bar\Delta x$ entraîne :

$$\Delta a_1 = 0,$$
$$a_j\beta(p-j) + \Delta a_{j+1} = 0 \qquad (j = 1, \ldots, p-1).$$

Comme β est dans A — ImΔ, nous en déduisons de proche en proche que $a_1, \ldots, a_{p-1}$ sont égaux à o. Comme Δa_p est nul, l'élément x égal à a_p est dans k.

b. La dérivation Δ *envoie* A *dans* B; comme β est dans K — B, la nullité de $\bar\Delta x$ montre que $a_1(p-1)\rho_i^{p-2} + \ldots + a_{p-1}$ est nul, donc l'élément x se réduit à a_p. Commme $\bar\Delta x$ est égal à Δx, l'élément x est dans k.

1. Cas où I est dénombrable.

Théorème 1. — *Si* I *est fini et égal à* $\{1, \ldots, m\}$, *il existe une dérivation* D *de* K *dans* K *de noyau* k, *non surjective, telle que* D^{p^m} *soit la dérivation nulle.*

Nous savons [1] que le degré de K sur k est p^m. Notons K_i le corps admettant $\rho_1, \ldots, \rho_i$ comme p-base sur k.

Le lemme nous permet d'affirmer l'existence d'une dérivation D_1 de K_1 dans K_1 prolongeant la dérivation nulle de k dans k, de noyau k en choisissant β dans $k - \{0\}$. Comme D_1^2 est nulle sur K_1, il en est de même de D_1^p. Le noyau de D_1 étant k, la dimension de $\operatorname{Im} D_1$ est $p - 1$, donc D_1 n'est pas surjective. La démonstration du théorème se fait alors par récurrence sur m : si D_i est une dérivation de K_i dans K_i de noyau k, non surjective, telle que D^{p^i} soit la dérivation nulle de K_i, le lemme affirme l'existence d'une dérivation D_{i+1} de K_{i+1} dans K_{i+1} prolongeant D_i, de noyau k en choisissant $D_{i+1}\rho_{i+1}$ dans $K_i - \operatorname{Im} D_i$. La dimension de $\operatorname{Im} D_{i+1}$ est $p^{i+1} - 1$, donc D_{i+1} n'est pas surjective. Comme $D_{i+1}^{1+p^i}\rho_{i+1}$ est nul, la dérivation $D_{i+1}^{p^{i+1}}$ est nulle.

Théorème 2. — *Si* I *est dénombrable, il existe une dérivation* D *de* K *dans* K *dont le noyau est* k.

Nous pouvons supposer que I est égal à **N**. Pour tout i, désignons encore par K_i le corps admettant $\rho_1, \ldots, \rho_i$ comme p-base sur k. Le théorème 1 montre qu'il existe une dérivation D_i non surjective de K_i dans K_i, de noyau k, telle que, si j est inférieur à i, la restriction de D_i à K_j est D_j. Pour tout x, il existe un entier n tel que x soit dans K_n : la dérivation D définie par $Dx = D_n x$ convient.

Remarque. — *Lorsque* I *est infini,* D *est surjective.* Supposons en effet qu'il existe un élément x dans $K - \operatorname{Im} D$. Pour n suffisamment grand, l'élément x est dans $K_n - \operatorname{Im} D_n$ et K_n est somme directe de $\operatorname{Im} D_n$ et du sous-espace engendré par x. L'élément $\beta = D_{n+1}\rho_{n+1}$ est dans K_n, donc s'écrit $D_n y + \lambda x$, où y est dans K_n et λ dans k. D'après le choix de x, le scalaire λ est nul, donc β est dans $\operatorname{Im} D_n$, ce qui est impossible, d'après la définition de D_{n+1}.

2. Cas où I est infini. — D'après le théorème de Zermelo, l'ensemble I peut être muni d'une relation de bon ordre sans plus grand élément :

$$\rho_1, \quad \ldots, \quad \rho_n, \quad \ldots, \quad \rho_\omega, \quad \rho_{\omega+1}, \quad \ldots, \quad \rho_{\omega+n}, \quad \ldots, \quad \rho_{\omega'}, \quad \ldots.$$

Théorème 3. — *Pour toute extension* K *purement inséparable d'exposant* 1 *de* k, *il existe une dérivation* D *de* K *dans* K *de noyau* k.

Le lemme appliqué en prenant pour J l'ensemble vide et pour ρ_i l'élément ρ_1 montre qu'il existe une dérivation D de $k(\rho_1)$ dans $k(\rho_1, \rho_2)$ de noyau k, $D\rho_1$ étant égal à ρ_2^{p-1}.

Soit J l'ensemble des éléments de I inférieurs à i. Les notations étant celles du lemme, toute dérivation de A dans B de noyau k peut se prolonger en une dérivation D de B dans K de noyau k, l'élément $D\rho_i$ étant égal à ρ_{i+1}^{p-1}. Le principe de récurrence transfinie nous permet alors d'affirmer l'existence d'une dérivation D de K dans K de noyau k.

Remarque. — *La dérivation* D *n'est pas surjective.*

Supposons qu'il existe un élément x dans K dont la dérivée soit ρ_1^{p-1}. Il existe une partie finie J de I contenant n éléments telle que x appartienne

au corps A_n admettant $(\rho_i)_{i\in J}$ comme p-base sur k. Ordonnons J grâce à la relation de bon ordre précédente :

$$J = \{ i_1, \ldots, i_n \}.$$

On peut supposer que l'élément i_1 est égal à 1. Soit A'_n le corps admettant $(\rho_i)_{i\in J-\{1\}}$ comme p-base sur k,

$$x = a_1 \rho_1^{p-1} + \ldots + a_{p-1}\rho_1 + a_p, \qquad a_j \in A'_n.$$

La relation $Dx = \rho_1^{p-1}$ entraîne que Da_1 est égal à 1. Soit A'_j le corps admettant $\rho_{i_2}, \ldots, \rho_{i_j}$ comme p-base sur k. Écrivons a_1 sous la forme d'un polynome en ρ_{i_n} à coefficients dans A'_{n-1} : la relation $Da_1 = 1$ entraîne que a_1 est dans A'_{n-1}. De proche en proche, nous démontrons ainsi que a_1 est dans $A'_{n-2}, \ldots, A'_2$, et finalement dans k, ce qui est impossible, car Da_1 n'est pas nul : l'application D n'est donc pas surjective.

(*) Séance du 27 octobre 1965.
(1) JACOBSON, *Lectures in Abstract Algebra*, III, chapter IV, § 7.

(*École Normale Supérieure,*
48, boulevard Jourdan, Paris, 14e.)

TOPOLOGIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur une propriété topologique des applications globalement canoniques de la mécanique classique.* Note (*) de M. **Vladimir Arnold**, présentée par M. Jean Leray.

On utilise les inégalités de M. Morse, concernant le nombre de points critiques d'une fonction sur une variété, afin de trouver les solutions périodiques des problèmes de la mécanique.

1. H. Poincaré a tiré au clair l'importance des applications d'un anneau, conservant les aires pour le problème restreint des trois corps et pour tous les problèmes mécaniques à deux degrés de liberté. De telles applications ont une propriété topologique remarquable :

Lemme de Poincaré. — *Soit* **A** *un difféomorphisme d'un anneau plan laissant invariante l'aire. Soit* γ *une courbe simple dans l'anneau non homologue à* o. *Les courbes* γ *et* $\mathbf{A}\gamma$ *ont alors au moins deux points communs.*

En effet $\mathbf{A}\gamma$ n'est ni a l'intérieur de γ, ni à l'extérieur de γ, vu l'égalité des aires limitées par γ et $\mathbf{A}\gamma$.

Sur le lemme de Poincaré sont basés le théorème de Birkhoff concernant l'existence des orbites périodiques le « dernier théorème de Poincaré », etc. [(1), (2), (3)].

Les problèmes mécaniques à plus de deux degrés de liberté conduisent (4) aux applications globalement canoniques (*voir* la définition ci-dessous) d'un anneau torique $\Omega = T^n \times B^n$, $B^n \subset \mathbf{R}^n$.

Dans cette Note le lemme de Poincaré et ses conséquences sont étendus aux systèmes à plusieurs degrés de liberté. Le raisonnement fait avec les aires n'est plus valable; le tore T^n, $n > 1$, ne délimite pas un domaine dans Ω. On utilise un autre raisonnement topologique : la théorie de M. Morse.

2. *Les applications globalement canoniques.* — Considérons un anneau torique $\Omega = T^n \times B^n$, où

$$B^n \subset \mathbf{R}^n = \{p\}, \quad (p = p_1, \ldots, p_n); \qquad T^n = \{q \bmod 2\pi\} \quad (q = q_1, \ldots, q_n).$$

Définition. — L'application $\mathbf{A} : \Omega \to \Omega$ est *globalement canonique* si elle est homotope à l'identité et

$$(1) \qquad \oint_{\gamma} p\,dq = \oint_{\mathbf{A}\gamma} p\,dq, \qquad (p\,dq = p_1\,dq_1 + \ldots + p_n\,dq_n),$$

pour chaque courbe fermée $\gamma \subset \Omega$ (éventuellement non homologue à o).

Soit x un point de l'anneau Ω. On notera $p(x)$, $q(x)$ ses coordonnées et l'on utilisera les notations usuelles

$$(2) \qquad P(x) = p(\mathbf{A}x), \qquad Q(x) = q(\mathbf{A}x).$$

Lemme. — *L'application* **A** *est globalement canonique si et seulement si l'intégrale*

$$\text{(3)} \qquad \mathrm{A}(x) = \int_{x_0}^{x} (\mathrm{Q}-q)\, d\mathrm{P} + (p-\mathrm{P})\, dq$$

définit une fonction univalente $\mathrm{A}(x)$.

On appelle la fonction $\mathrm{A}(x)$ *fonction génératrice* d'application **A**.

Démonstration du lemme. — Soient γ une courbe fermée dans Ω, **A** une application canonique globale. On va montrer que

$$\text{(4)} \qquad \oint_\gamma (\mathrm{Q}-q)\, d\mathrm{P} + (p-\mathrm{P})\, dq = 0.$$

En effet compte tenu de (2) on peut écrire (1) sous la forme

$$\text{(5)} \qquad \oint_\gamma p\, dq = \oint_\gamma \mathrm{P}\, d\mathrm{Q}.$$

Donc, $\oint_\gamma (\mathrm{Q}-q)\, d\mathrm{P} + (p-\mathrm{P})\, dq = \oint_\gamma d(\mathrm{P}(\mathrm{Q}-q))$. Cette dernière intégrale représente l'accroissement de $\mathrm{P}(\mathrm{Q}-q)$ le long de γ.

Mais **A** est homotope à l'identité, donc l'accroissement de $(\mathrm{Q}-q)$ est égal à 0. Par conséquent

$$\text{(6)} \qquad \oint d\mathrm{P}\,(\mathrm{Q}-q) = 0.$$

Réciproquement (4) et (6) entraînent (5) donc (1) C. Q. F. D.

3. *Intersection des tores.* — On notera T le tore $p=0$ dans Ω, et **A**T l'image de T par une application globalement canonique **A**.

Théorème 1. — *Les tores* T *et* **A**T *ont au moins* 2^n *points communs* (*comptés avec leurs multiplicités*) *pourvu que* **A**T *ait comme équation*

$$\text{(7)} \qquad p = p(q), \qquad \left|\frac{\partial p}{\partial q}\right| < \infty.$$

Démonstration. — On considère une fonction définie sur **A**T :

$$\text{(8)} \qquad f(x) = \int_{x_0}^{x} p\, dq \qquad \text{(la courbe } x_0 x \text{ appartenant à } \mathbf{A}\mathrm{T}).$$

L'intégrale (8) ne dépend pas du chemin parcouru dans **A**T.

En effet pour une courbe fermée γ dans **A**T on a

$$\oint_\gamma p\, dq = \oint_{\mathbf{A}^{-1}\gamma} p\, dq = 0,$$

parce que $\mathbf{A}^{-1}$ est globalement canonique $\mathbf{A}^{-1}\gamma \subset \mathrm{T}$ et sur T on a $p=0$. Ainsi $f(x)$ est une fonction différentiable sur le tore **A**T. D'après les inégalités de M. Morse [*voir* par exemple ([5])], $f(x)$ a au moins 2^n points critiques ([6]). La définition (8) entraîne

$$\text{(9)} \qquad df = p\, dq.$$

Si x est un point critique de f sur **A**T, i. e. $df = 0$, alors il résulte de (7) et (9), que $p(x) = 0$, $x \in T$, C. Q. F. D.

COROLLAIRE. — *L'affirmation du théorème* 1 *reste vraie, si les tores* T et **A**T *ont pour équations*

$$p = p'(q), \quad p = p''(q) \quad \left(\left| \frac{\partial p'}{\partial q} \right| < \infty, \left| \frac{\partial p''}{\partial q} \right| < \infty \right), \tag{10}$$

et si sur T *la* 2-*forme* $dp \wedge dq = dp_1 \wedge dq_1 + \ldots + dp_n \wedge dq_n$ *est identiquement* 0.

En effet, le changement de variables canoniques $p, q \to p - p'(q)$, q transforme (10) en (7) avec $p(q) = p''(q) - p'(q)$.

4. *Les points fixes*. — Soit $\mathbf{A}_0$ une application globalement canonique particulière

$$\mathbf{A}_0 : \; p, q \;\to\; p, q + \omega(p), \tag{11}$$

où $\omega : B^n \to \mathbf{R}^n$, $\omega(p) = \omega_1(p), \ldots, \omega_n(p)$. Si

$$\det \left| \frac{\partial \omega}{\partial p} \right| \not\equiv 0, \tag{12}$$

il existe un point $p_0 \in B^n$, tel que tous les $\omega_i(p_0)$ sont commensurables avec 2π :

$$\omega_1(p_0) = \frac{2\pi m_1}{N}, \quad \ldots, \quad \omega_n(p_0) = \frac{2\pi m_n}{N}. \tag{13}$$

Évidemment pour l'application $\mathbf{A}_0^N$ tous les points du tore $p = p_0$ sont des points fixes.

THÉORÈME 2. — *Soit* **A** *une application globalement canonique suffisamment voisine de* $\mathbf{A}_0$. *L'application* $\mathbf{A}^N$ *a alors au moins* 2^n *points fixes (comptés avec leurs multiplicités) au voisinage du tore* $p = p_0$.

Démonstration. — Il résulte de (11), (12) et (13), que l'application $\mathbf{A}_0^N$ s'écrit sous la forme

$$\mathbf{A}_0^N : \; p, q \;\to\; p, q + \alpha(p), \qquad \alpha(p_0) = 0, \qquad \det \left| \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right|_{p_0} \neq 0. \tag{14}$$

Donc l'application voisine $\mathbf{A}^N$ s'écrit sous la forme

$$\mathbf{A}^N : \; p, q \;\to\; p + \beta_1(p, q), \quad q + \alpha(p) + \beta_2(p, q), \qquad \beta_{1,2} \ll 1. \tag{15}$$

On notera T le tore défini par l'équation

$$\alpha(p) + \beta_2(p, q) = 0. \tag{16}$$

Il résulte de (14), que, pourvu que **A** soit assez voisin de $\mathbf{A}_0$:

(i) le théorème des fonctions implicites est applicable à (16);

(ii) l'équation (16) définit un tore différentiable T, $p = p'(q)$, $|\partial p'/\partial q| < \infty$;

(iii) le tore **A**T a comme équations $p = p''(q)$, $|\partial p''/\partial q| < \infty$;

(iv) les tores T et **A**T sont voisins du tore $p = p_0$.

Il résulte du lemme du paragraphe 2, que la fonction génératrice A de $\mathbf{A}^N$ est une fonction univalente dans Ω. On notera $a(x)$ sa restriction

sur le tore T. C'est une fonction différentiable sur T, qui a, d'après la théorie de M. Morse au moins 2^n points critiques. Il résulte de (3), que

$$dA = (Q - q)\, dP + (p - P)\, dq.$$

En vertu de (15), (16) on a sur T : $Q - q = 0$, donc $da = (p - P)\, dq$. En utilisant (ii) et (iii), on démontre, qu'aux points critiques de $a(x)$ on a $p - P = 0$. Avec (16), cela signifie que les 2^n points critiques de $a(x)$ sont points fixes de $\mathbf{A}^N$, C. Q. F. D.

5. *Remarque A.* — En remplaçant dans les démonstrations la théorie de M. Morse par la théorie de L. A. Lusternik-L. G. Schnirelman, on obtient dans le théorème 1 $(n+1)$ points d'intersection de T et de **A**T, géométriquement différents. On peut se demander, *s'il existe* $(n+1)$ *points d'intersection de* T *et de* **A**T *pour les homéomorphismes globalement canoniques* **A** ?

Remarque B. — Il résulte du théorème 2 l'existence d'une infinité d'orbites périodiques au voisinage d'une orbite périodique elliptique générique (extension du théorème de Birkhoff à $n > 1$).

Remarque C. — Il semble vraisemblable que *le théorème* 1 *reste vrai sans l'hypothèse* (7), *pourvu que* **A** *soit un difféomorphisme* ([7]). La démonstration entraînerait plusieurs « théorèmes de récurrence ».

Considérons par exemple, le problème plan des n corps. Supposons, que les valeurs initiales a_i, b_i des axes des ellipses de Kepler soient telles, que les ellipses ne se coupent pas, alors, *quel que soit* τ *il existerait des phases* ([8]) *initiales* l_i, g_i, *telles que après le temps* τ *les axes reprennent exactement leurs valeurs initiales.*

Remarque D. — Il semble vraisemblable aussi que le dernier théorème de Poincaré puisse être étendu comme suit :

Soit **A** : $\Omega \to \Omega$ $(\Omega = B^n \times T^n;\ B^n = \{p, |p| \leqq 1\};\ T^n = \{q \bmod 2\pi\})$ *un difféomorphisme globalement canonique tel, que pour chaque* $q \in T^n$ *les sphères* $S^{n-1}(q) = \partial B^n \times q$ et $\mathbf{A}S^{n-1}(q)$ *soient enlacées dans* $\partial B^n \times \mathbf{R}^n$ ($\mathbf{R}^n$ *étant le revêtement universel du* T^n). *Alors* **A** *a au moins* 2^n *points fixes dans* Ω (*comptés avec leurs multiplicités*).

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) H. Poincaré, *Rend. Circ. Math. Palermo*, 33, 1912, p. 375-407.

(2) G. D. Birkhoff, *Dynamical Systems*, New York, 1927.

(3) C. L. Siegel, *Vorlesungen über Himmelsmechanik*, Berlin, 1956.

(4) V. Arnold, *Russian Math. Surveys*, n° 6, 1963, p. 91.

(5) J. Milnor, *Morse Theory*, Princeton, 1963.

(6) $2^n = \sum_{i=0}^{n} b_i$, $b_i = \operatorname{rank} H_i(T^n, \mathbf{R})$.

(7) Si **A** n'est pas un difféomorphisme, on construit des contre-exemples avec $n = 1$.

(8) Les phases sont des angles l_i, $g_i \pmod{2\pi}$, qui déterminent l'orientation des ellipses dans le plan (g_i) et les positions des « planets » sur les ellipses (l_i).

(*Institut H.-Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e
et *Faculté de Mathématiques,*
Université de Moscou, Moscou, V-234.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Martingales faibles et martingales fortes.* Note (*) de M. **Michel Métivier**, transmise par M. Louis Antoine.

La notion de martingale à valeurs dans un espace localement convexe, étudiée dans des publications précédentes [(1), (2)], est comparée ici sous le nom de martingale faible à la notion de martingale à valeurs dans un espace de Banach étudiée par S. D. Chatterji (3), F. Scalora (4), A. et C. Ionescu-Tulcea (5), et désignée ici sous le nom de martingale forte. Des résultats nouveaux sont donnés dans l'un et l'autre cas (6).

1. Définitions. — $\mathbf{V}$ désigne un espace vectoriel localement convexe, $\mathbf{V}'$ son dual, I un ensemble d'indices filtrant à droite pour une relation de préordre notée $\leqq$, et $(E, \mathcal{F}, \mu)$ un espace mesuré complet, la mesure μ étant bornée.

Les familles considérées $(\mathcal{B}_\alpha)_{\alpha\in I}$ de sous-tribus de $\mathcal{F}$ (bases de martingales) sont croissantes suivant I : $\alpha \leqq \beta \Rightarrow \mathcal{B}_\alpha \subset \mathcal{B}_\beta$.

On désigne par $\hat{\mathcal{B}}$ la complétion relativement à μ de la tribu engendrée par $\bigcup_{\alpha\in I} \mathcal{B}_\alpha$.

1.1. *Martingales faibles.* — Les martingales que nous avons considérées précédemment [*cf.* (1) et (2)] seront appelées ici *martingales faibles*, car elles ne font intervenir que les notions de mesurabilité faible et d'intégrabilité faible pour les fonctions définies sur E à valeurs dans $\mathbf{V}$. Une martingale faible est ainsi une famille $(\mathcal{B}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in I}$ telle que pour tout $\alpha \in I$, f_α soit une application de E dans $\mathbf{V}$ scalairement mesurable, telle que pour tout $B \in \mathcal{B}_\alpha \int_B f_\alpha \, d\mu$ existe comme intégrale faible et telle en outre que pour tout couple (α, β), $\alpha \leqq \beta$ et tout $B \in \mathcal{B}_\alpha$ on ait : $\int_B f_\alpha \, d\mu = \int_B f_\beta \, d\mu$.

1.2. *Martingales fortes.* — Lorsque $\mathbf{V}$ est un espace de Banach, $(\mathcal{B}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in I}$ sera appelée *martingale forte*, si c'est une martingale faible et si les fonctions f_α sont fortement intégrables.

Lorsque $I = \mathbf{N}$, il y a identité entre les martingales fortes $(\mathcal{B}_n, f_n)_{n\in\mathbf{N}}$ et les martingales vectorielles considérées par A. D. Chatterji (3), F. Scalora (4) et A. et C. Ionescu-Tulcea (5).

2. Problèmes. — Soit $\hat{I}$ l'ensemble d'indices obtenu en adjoignant à I un plus grand élément ω. Posons $\mathcal{B}_\omega = \hat{\mathcal{B}}$.

Soit $(\mathcal{B}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in I}$ une martingale faible (resp. forte) à valeurs dans $\mathbf{V}$ localement convexe (resp. $\mathbf{V}$ Banach).

2.1 (resp. 2.1'). Existe-t-il f_ω telle que $(\mathcal{B}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in\hat{I}}$ soit une martingale faible (resp. forte) ?

2.2. Si f_ω existe, la famille $(f_\alpha)_{\alpha\in I}$ converge-t-elle suivant I vers f_ω en un sens convenable ?

Toute martingale forte étant une martingale faible, toute solution du problème 2.1′ est solution de 2.1. Inversement, sachant que, dans certaines conditions, mesurabilité et intégrabilité faibles entraînent mesurabilité et intégrabilité fortes, on peut espérer déduire des théorèmes forts à partir des théorèmes faibles.

3. PASSAGE DU CAS « FAIBLES » AU CAS « FORT ». — Nous rappelons le résultat suivant dû à J. Neveu [7] : Si $(\mathcal{F}_n, f_n)_{n\in\mathbf{N}}$ est une martingale forte à valeurs dans un espace de Banach $\mathbf{V}$, et si f_ω solution du problème (2.1′) existe, $(f_n(x))$ converge fortement vers $f_\omega(x)$ μ-presque partout, et (f_n) converge vers f_ω dans $\mathcal{L}^1(\mathrm{E}, \mathcal{B}_\omega, \mu, \mathbf{V})$.

Si I est quelconque et si $(\mathcal{F}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in\mathrm{I}}$ est une martingale forte pour laquelle le problème (2.1′) admet une solution f_ω, on montre facilement que $(f_\alpha)_{\alpha\in\mathrm{I}}$ converge vers f_ω dans $\mathcal{L}^1(\mathrm{E}, \mathcal{B}_\omega, \mu, \mathbf{V})$.

Le lemme suivant donne un exemple de passage du cas « faible » au cas « fort » :

LEMME. — *Soit $(\mathcal{F}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in\mathrm{I}}$ une martingale forte à valeurs dans un espace de Banach $\mathbf{B}'$ séparable et dual topologique d'un espace de Banach $\mathbf{B}$. On suppose $\mathbf{B}'$ muni d'une topologie localement convexe compatible avec la dualité $\langle \mathbf{B}', \mathbf{B} \rangle$ [8]. On suppose qu'il existe f_ω telle que $(\mathcal{F}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in\hat{\mathrm{I}}}$ soit une martingale faible (pour la dualité $\langle \mathbf{B}', \mathbf{B} \rangle$), et qu'une sous-suite $(\alpha_n)_{n\in\mathbf{N}}$ de I existe également pour laquelle $(f_{\alpha_n}(x))_{n\in\mathbf{N}}$ converge pour la topologie $\sigma(\mathbf{B}', \mathbf{B})$ vers $f_\omega(x)$ μ-presque partout, et que :*

$$\liminf_n \int^* \| f_n \| \, d\mu < +\infty. \tag{3.1}$$

Alors $(\mathcal{F}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in\hat{\mathrm{I}}}$ est une martingale forte à valeurs dans l'espace $\mathbf{B}'$, et (f_α) converge vers f_ω dans $\mathcal{L}^1(\mathrm{E}, \mathcal{B}_\omega, \mu, \mathbf{B}')$. Si $\mathrm{I} = \mathbf{N}$, la convergence a également lieu fortement μ-presque partout.

On démontre en effet facilement que, pour tout $y \in \mathbf{B}''$ (bidual de $\mathbf{B}$), la fonction réelle $\langle f_\omega, y \rangle$ est $\mathcal{B}_\omega$-mesurable [*cf.* ([6]), p. 24]. De même de l'égalité $\langle f_\omega(x), y \rangle = \lim_n \langle f_{\alpha_n}(x), y \rangle$ μ-presque sûrement on déduit : $\| f_\omega(x) \| \leq \liminf_n \| f_{\alpha_n}(x) \|$. Du théorème de Pettis et du lemme de Fatou résulte l'intégrabilité forte de f_ω. Le lemme de J. Neveu et son analogue rappelés au début de ce n° 3 fournissent les autres conclusions du lemme.

4. THÉORÈMES POUR MARTINGALES FAIBLES. — Nous signalons les deux énoncés suivants :

THÉORÈME 1. — *Soit Q une partie convexe équilibrée de $\mathbf{V}$ [8], compacte pour $\sigma(\mathbf{V}, \mathbf{V}')$. Soit $(\mathcal{B}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in\mathrm{I}}$ une martingale faible à valeurs dans $\mathbf{V}$. On suppose qu'il existe une fonction réelle λ sur E, $\hat{\mathcal{B}}$-mesurable et μ-intégrable, telle que pour μ-presque tout x on ait : $\{f_\alpha(x)\}_{\alpha\in\mathrm{I}} \subset \lambda(x) \cdot \mathrm{Q}$.*

Alors :

1° *Il existe une fonction* f_ω *à valeurs dans* **V** *telle que* $(\mathcal{B}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in\hat{I}}$ *soit une martingale faible. Pour tout* $v' \in \mathbf{V}'$ *la famille* $(\langle f_\alpha, v' \rangle)_{\alpha\in I}$ *converge vers* $\langle f_\omega, v' \rangle$ *dans* $\mathcal{L}^1(E, \mathcal{B}_\omega, \mu)$.

2° *Si* **V'** *contient une partie dénombrable dense pour la* $\{Q\}$*-topologie* ([8]), *pour toute suite* (α_n) *cofinale à* I (*s'il en existe*), $f_\alpha(x)$ *converge faiblement vers* $f_\omega(x)$ *pour* μ*-presque tout* x.

3° *Si* **V'** *contient une partie dénombrable dense pour la* $\{Q\}$*-topologie, il existe toujours une suite* (α_n) *extraite de* I, *telle que* $(f_{\alpha_n}(x))_{n\in\mathbf{N}}$ *converge faiblement vers* $f_\omega(x)$ μ*-presque partout.*

Théorème 2. — *Soit* $(\mathcal{F}_n, f_n)_{n\in\mathbf{N}}$ *une martingale faible, telle que, pour tout* $v' \in \mathbf{V}'$ $\{\langle f_n, v' \rangle\}$ *est uniformément intégrable. On suppose en outre que, pour* μ*-presque tout* x, *existe une partie convexe équilibrée faiblement compacte* Q_x, *telle que* $\{f_n(x)\}_{n\in\mathbf{N}} \subset Q_x$. *Alors :*

1° *Il existe une fonction* f_ω, *telle que* $(\mathcal{F}_n, f_n)_{n\in\hat{\mathbf{N}}}$ *est une martingale faible, avec* $f_\omega(x) \in Q_x$ μ*-presque sûrement.*

2° *Si* **V'** *contient un ensemble dénombrable partout dense pour une* $\mathfrak{H}$*-topologie* ([8]), *avec* $\mathfrak{H} \supset \{Q_x\}$, *la suite* $(f_n(x))$ *converge vers* $f_\omega(x)$ *faiblement* μ*-presque sûrement.*

5. Théorèmes pour martingales fortes. — Compte tenu du théorème de Pettis liant mesurabilités faible et forte, le théorème suivant est un corollaire immédiat du théorème 1 et du résultat rappelé au début du n° 3.

Théorème 3. — *Soit* $(\mathcal{B}_n, f_n)_{n\in\mathbf{N}}$ [resp. $(\mathcal{B}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in I}$] *une martingale forte à valeurs dans un espace de Banach* **V** (*resp. dans un espace de Banach séparable* **V**), *telle que* $\bigcup_n f_n(E)$ $\left[\text{resp. } \bigcup_\alpha f_\alpha(E)\right]$ *soit inclus dans une partie convexe équilibrée* Q *de* **V**, *compacte pour* $\sigma(\mathbf{V}, \mathbf{V}')$.

Alors il existe une fonction f_ω, *telle que* $(\mathcal{B}_n, f_n)_{n\in\hat{\mathbf{N}}}$ [resp. $(\mathcal{B}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in\hat{I}}$] *est une martingale forte et la suite* (f_n) [*resp. la famille* (f_α)] *converge fortement vers* f_ω *presque sûrement et dans* $\mathcal{L}^1(E, \mathcal{B}_\omega, \mu, \mathbf{V})$ [*resp. seulement dans* $\mathcal{L}^1(E, \mathcal{B}_\omega, \mu, \mathbf{V})$].

Dans le cas d'une martingale uniformément intégrable $(\mathcal{B}_n, f_n)_{n\in\mathbf{N}}$ envisagé par Ionescu-Tulcea et F. Scalora l'inégalité (3.1) du lemme 1 est triviale et la convergence μ-presque partout de la sous-martingale réelle $(\mathcal{B}_n, \|f_n\|)_{n\in\mathbf{N}}$ (théorème classique de J. L. Doob) entraîne que, pour μ-presque tout x, $\{f_n(x)\}_{n\in\mathbf{N}}$ est inclus dans une boule de **B'**, donc une partie convexe équilibrée compacte pour $\sigma(\mathbf{B}', \mathbf{B})$. On peut alors appliquer le théorème 2 ci-dessus et le lemme. D'où un résultat de A. et C. Ionescu-Tulcea : *toute martingale forte* $(\mathcal{B}_n, f_n)_{n\in\mathbf{N}}$ *uniformément intégrable, à valeurs dans un dual séparable d'espace de Banach converge fortement* μ*-presque partout vers un* f_ω, *tel que* $(\mathcal{B}_n, f_n)_{n\in\hat{\mathbf{N}}}$ *soit une martingale forte.*

De la même façon on peut démontrer :

THÉORÈME 4. — *Soit* $(\mathcal{F}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in I}$ *une martingale forte à valeurs dans un espace de Banach* **B**′ *séparable et dual topologique d'un espace de Banach* **B**. *On suppose qu'il existe une fonction* $\mathcal{B}_\omega$*-mesurable et* μ*-intégrable* λ *telle que* $\|f_\alpha(x)\| \leqq \lambda(x)$ *pour tout* $\alpha \in I$ *et* μ*-presque tout* x. *Alors : il existe une fonction fortement intégrable* f_ω, *telle que* $(\mathcal{F}_\alpha, f_\alpha)_{\alpha\in \hat{I}}$ *soit une martingale forte, et* $(f_\alpha)_{\alpha\in I}$ *converge vers* f_ω *suivant* I *dans* $\mathcal{L}^1(E, \mathcal{B}_\omega, \mu, \mathbf{B}')$.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3802.

(2) M. MÉTIVIER, *Annali di Mat. Pura ed Appl.*, (IV), 63, 1963, p. 225-352.

(3) S. D. CHATTERJI, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 66, 1960, p. 395-398.

(4) F. SCALORA, *Pac. of Math.*, II, 1961, nº 1, p. 347-374.

(5) A. et C. IONESCU-TULCEA, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 107, 1963, p. 107-125.

(6) Les démonstrations des théorèmes ici énoncés sont contenues dans des exposés, prochainement multigraphiés, faits à l'Institut de Statistiques de l'Université de Hambourg en juin 1965.

(7) J. NEVEU, *Relation entre théorie des martingales et la théorie ergodique*, Colloque international de théorie du potentiel, Paris, juin 1964.

(8) La terminologie est celle de Bourbaki, *Espaces vectoriels topologiques*, Hermann, Paris.

(*Faculté des Sciences, place Pasteur, Rennes Ille-et-Vilaine.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur certains problèmes concernant l'analyse harmonique de fonctions aléatoires dérivées de processus de Poisson.* Note (*) de MM. **Bernard Picinbono** et **Jean Pouget**, présentée par M. Alfred Kastler.

On examine d'abord les problèmes mathématiques posés par le calcul de la transformée de Fourier d'un moment d'ordre quelconque de certaines fonctions aléatoires et l'on applique les résultats à une fonction dérivée d'un processus de Poisson.

1. *Introduction.* — Dans de nombreuses applications [problèmes de bruit de fond ([1]), problèmes de cohérence en Optique ([2])] il est nécessaire de calculer le moment $E[dx(\nu_1)dx(\nu_2)\ldots dx(\nu_n)]$ provenant de l'analyse harmonique d'une fonction aléatoire $X(t)$ [*voir* ([3]) dont nous reprenons les notations]. Ce moment peut se calculer par transformation de Fourier du moment temporel $E[X(t_1)X(t_2)\ldots X(t_n)]$ qui est déterminé par la loi de probabilité de la f. a. $X(t)$. Dans une Note précédente ([4]) nous avons donné l'expression du moment temporel d'ordre n de la fonction « basculeur poissonnien ». En changeant légèrement les notations cette expression peut s'écrire :

$$E[X(t_1)X(t_2)\ldots X(t_{2n})] = e^{-\rho\{\theta_2-\theta_1+\theta_4+\theta_3+\ldots+\theta_{2n}-\theta_{2n-1}\}}, \tag{1}$$

où $\{\theta_i\}$ est la permutation ordonnée des $\{t_i\}$ vérifiant $\theta_1 < \theta_2 < \ldots < \theta_{2n}$.

De plus, tous les moments d'ordre impair sont nuls. On voit que le moment (1) est défini quels que soient les $\{t_i\}$ par une expression faisant intervenir la permutation ordonnée des $\{t_i\}$. Une telle situation est fréquente dans le cas des moments de f. a. dérivées de processus de Poisson et avant de calculer la transformée de Fourier de (1) nous allons préciser quelques propriétés des fonctions du même type, que nous appelons fonction de type *o*.

2. *Généralités sur les fonctions de type o.* — Soit $\mathbf{R}^n$ l'espace $t_1 \times t_2 \times \ldots \times t_n$ et Ω le sous-ensemble de $\mathbf{R}^n$ dont les coordonnées des points vérifient $\theta_1 < \theta_2 < \ldots < \theta_n$. A tout point $\vec{t}$ de $\mathbf{R}^n$ on peut associer un et un seul point $\vec{\theta}$ de Ω. Soit $A(\vec{\theta})$ une fonction quelconque définie sur Ω. On dit que $F(\vec{t})$ est de la classe *o* si :

$$F(\vec{t}) = A(\vec{\theta}), \tag{2}$$

c'est-à-dire si son expression est complètement définie à partir de ses valeurs dans Ω. Étant donné qu'il y a $n!$ permutations possibles des $\{t_i\}$, on est conduit à diviser l'espace $\mathbf{R}^n$ en $n!$ sous-ensembles disjoints associés à chacune des permutations. Un exemple de fonctions de la classe *o* se

présente assez fréquemment en calcul des probabilités : soit $\Gamma(\tau)$ la fonction de corrélation d'une f. a. stationnaire et $F(\vec{t})$ la fonction définie par

$$F(\vec{t}) = \Gamma(\theta_2 - \theta_1)\,\Gamma(\theta_4 - \theta_3)\ldots\Gamma(\theta_{2n} - \theta_{2n-1}). \tag{3}$$

$F(\vec{t})$ est manifestement de la classe o et la fonction (1) est du type (3).

3. *Transformées de Fourier.* — Nous cherchons à calculer

$$f(\vec{\nu}) = \int_{\mathbf{R}^{2n}} F(\vec{t})\, e^{-2\pi i \vec{\nu}.\vec{t}}\, d\vec{t}. \tag{4}$$

La méthode consiste à diviser $\mathbf{R}^{2n}$ en $(2n)!$ sous-ensembles E_k correspondant aux permutations des $\{t_i\}$ et à calculer les contributions de ces sous-ensembles E_k à l'intégrale (4). $f(\vec{\nu})$ s'obtient en faisant la somme de toutes ces contributions. Par un changement de variables linéaires $\vec{\theta} = S\vec{t}$, où S est la matrice de substitution associant au point $\vec{t}$ de E_k le point $\vec{\theta}$ de Ω, la contribution de E_k s'écrit :

$$f_k(\vec{\nu}) = f(\vec{\mu}) = \int_{\Omega} A(\vec{\theta})\, e^{-2\pi i \vec{\mu}.\vec{\theta}}\, d\vec{\theta}, \tag{5}$$

où $\vec{\mu} = S\vec{\nu}$.

La valeur de $f(\vec{\nu})$ est donc égale à

$$f(\vec{\nu}) = \sum_k f_k(\vec{\nu}). \tag{6}$$

Il suffit maintenant de calculer l'intégrale (5) dans laquelle on suppose que $F(\vec{\theta})$ est de la forme (3). Pour ce calcul on effectue le changement de variables :

$$\theta_1 = \tau_1; \qquad \theta_2 = \tau_1 + \tau_2; \qquad \ldots; \qquad \theta_{2n} = \tau_1 + \tau_2 + \ldots + \tau_{2n}, \tag{7}$$

auquel on associe

$$m_{2n} = \mu_{2n}; \qquad m_{2n-1} = \mu_{2n} + \mu_{2n-1}; \qquad \ldots; \qquad m_1 = \mu_{2n} + \mu_{2n-1} + \ldots + \mu_1. \tag{8}$$

On trouve alors aisément que :

$$d\vec{\theta} = d\vec{\tau} \qquad \text{et} \qquad \vec{\mu}.\vec{\theta} = \vec{m}.\vec{\tau}, \tag{9}$$

d'où l'expression de (5) :

$$\begin{aligned} f(\vec{m}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_0^{+\infty} d\tau_2 \ldots \int_0^{+\infty} d\tau_{2n}\, \Gamma(\tau_2)\,\Gamma(\tau_4)\ldots\Gamma(\tau_{2n})\, e^{-2\pi i \vec{m}.\vec{\tau}} \\ &= \delta(m_1) \prod_{1}^{n}{}_k \int_0^{\infty} \Gamma(\tau_{2k})\, e^{-2\pi i m_{2k}\tau_{2k}}\, d\tau_{2k} \\ &\quad \times \prod_{1}^{n-1}{}_k \int_0^{\infty} e^{-2\pi i m_{2k+1}\tau_{2k+1}}\, d\tau_{2k+1}. \end{aligned} \tag{10}$$

Il reste donc à calculer deux sortes d'intégrales. Tout d'abord : $\gamma_+(m)=\int_0^\infty \Gamma(\tau)\, e^{-2\pi i m \tau} d\tau$ qui est le signal analytique associé à la densité spectrale $\gamma(m)$ ([5]) et ensuite $\int_0^\infty e^{-2\pi i m\tau} d\tau$ qui vaut $(1/2\pi i m)+(1/2)\,\delta(\nu)$, où $\delta(\nu)$ est la distribution de Dirac.

On obtient donc finalement :

$$f(\vec{m})=\delta(m_1)\prod_{1}^{n}{}_k\,\gamma_+(m_{2k})\prod_{1}^{n-1}{}_k\left\{\frac{1}{2\pi i m_{2k+1}}+\frac{1}{2}\delta(m_{2k+1})\right\}. \tag{11}$$

En utilisant le changement de variables (8) on passe des m_i aux μ_i et avec (5) et (6) on obtient la transformée de Fourier cherchée.

Pour l'application à la fonction (1) on a $\gamma_+(m)=1/(\rho+2\pi i m)$.

4. *Conclusion.* — L'expression $\delta(m_1)$ qui apparaît dans (11) est simplement une conséquence du caractère stationnaire de la f. a. considérée. Cela signifie que $f(\vec{\nu})$ est distribuée uniquement sur la multiplicité stationnaire $\nu_1+\nu_2+\ldots+\nu_{2n}=0$ ([6]). On voit que l'expression (11) est beaucoup plus compliquée que celle correspondant aux f. a. gaussiennes. Il peut cependant être intéressant d'étudier la contribution à (11) des multiplicités gaussiennes ([6]) et ceci sera précisé dans un travail ultérieur.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) B. Picinbono, *Thèse, Ann. Télécomm.*, 16, 1961, p. 2.
([2]) C. L. Mehta et L. Mandel, Communication au congrès U. R. S., Delft, 1965.
([3]) A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des Fonctions aléatoires*, Masson, 1953, p. 365 et 424.
([4]) B. Picinbono, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2280.
([5]) M. J. Beran et G. B. Parent, *Theory of partial coherence*, Prentice-Hall, 1964, p. 13.
([6]) B. Picinbono, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1174.

(B. P. : *Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay,*
J. P. : *Institut d'Études Nucléaires d'Alger.*)

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur la détermination des paramètres de fluage de Norton-Hoff.* Note (*) de M. **Jean Lemaitre**, transmise par M. Robert Mazet.

Les paramètres de Norton-Hoff, qui permettent de relier la vitesse de fluage établi d'un matériau élasto-visco-plastique à la contrainte sollicitatrice, sont généralement introduits et déterminés à partir d'expériences de fluage. Mais ils ont, en fait, une signification plus générale et il est possible de les déterminer également par des essais d'écrouissage, et d'une manière particulièrement avantageuse, par des essais de relaxation.

1. Définition des paramètres de Norton-Hoff. — Les hypothèses classiques de la plasticité et du fluage sont adoptées :

— Le matériau est homogène, isotrope, à écrouissage isotrope, et stable.

— Les déformations plastiques s'effectuent sans variation de volume.

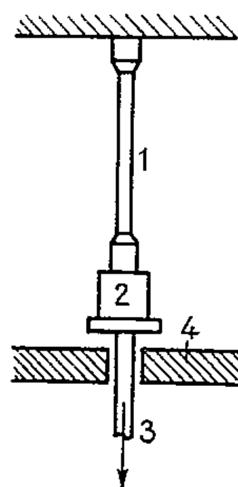


Fig. 1.

— La contrainte moyenne est sans effet sur l'écoulement plastique; l'effet du troisième invariant du déviateur du tenseur des contraintes est négligé.

— Tout « retour en arrière » est exclu.

Soient :

ε, ε_e, ε_p, respectivement les tenseurs des déformations totales, élastiques et plastiques;

ε_{em}, la déformation élastique moyenne;

e_{e_2}, e_{p_2}, les seconds invariants des déviateurs des tenseurs des déformations élastiques et plastiques;

1, le tenseur unité;

Δ, le déviateur unitaire des déformations et des contraintes;

σ, le tenseur des contraintes;

σ_m, la contrainte moyenne;

s_2, le second invariant du déviateur du tenseur des contraintes.

Dans le domaine du fluage établi, caractérisé par de grandes valeurs de la déformation, la loi de comportement peut s'exprimer à partir des lois d'Odqvist et Hoff ([1]) et sous forme newtonienne ([2]) par les relations

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p \begin{cases} \varepsilon_e = \varepsilon_{em}\mathbf{1} + e_{e2}\Delta, \\ \varepsilon_p = e_{p_2}\Delta; \end{cases}$$

$$\sigma = \sigma_m\mathbf{1} + s_2\Delta \begin{cases} \sigma_m = \dfrac{E}{1-2\nu}\varepsilon_{em}, \\ s_2 = \dfrac{E}{1+\nu}\varphi(\dot{e}^*_{p_2}) = \dfrac{E}{1+\nu}e_{e2}; \end{cases}$$

$\dot{e}^*_{p_2}$ étant la vitesse de fluage établi.

La fonction φ, caractéristique du matériau à une température donnée, peut être déduite des résultats d'expériences de fluage. Une forme analy-

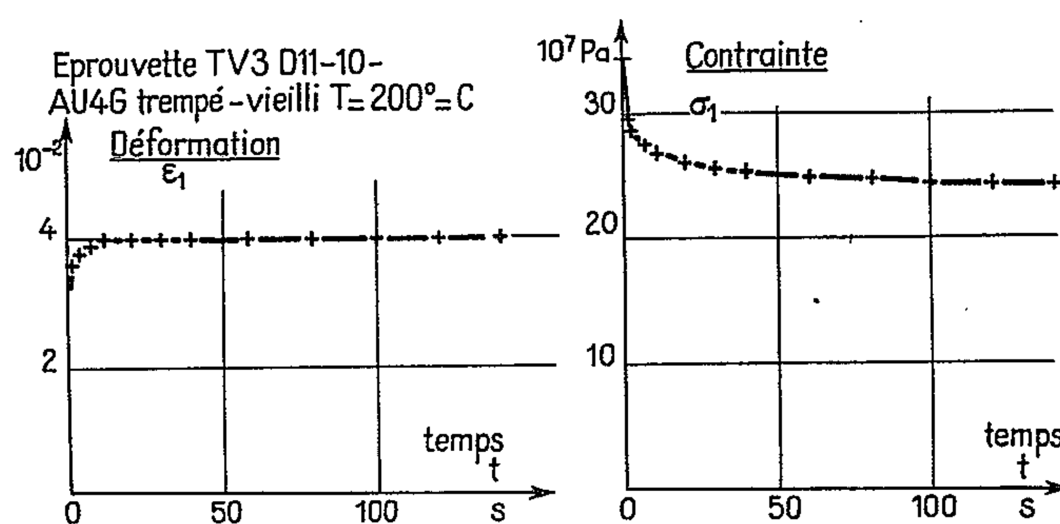


Fig. 2.

tique qui s'accorde bien avec l'expérience a été proposée par Odqvist et Hoff comme généralisation de la loi monodimensionnelle de Norton ([3]) :

$$\varphi = [\tau\dot{e}^*_{p_2}]^{\frac{1}{n}}$$

τ et n sont les « paramètres de Norton-Hoff », caractéristiques du matériau à une température donnée.

2. Détermination de la fonction φ a partir d'essais en traction simple. — Il est intéressant d'examiner si cette fonction φ, bien définie pour des essais de fluage, garde une signification pour des essais dans lesquels l'histoire du chargement est différente. Pour cela, il est commode de comparer les résultats des trois expériences fondamentales de la mécanique des solides déformables :

— essai d'écrouissage en traction simple (vitesse constante);

— essai de fluage en traction simple (charge constante);

— essai de relaxation en traction simple (déformation constante).

Les formules qui permettent de passer de l'état monodimensionnel (contrainte σ_1, déformation ε_1) à l'état tridimensionnel, avec introduction de la contrainte « vraie » σ_{1v}, sont :

$$s_{2v} = \sqrt{\frac{2}{3}}\sigma_{1v}, \qquad e_{p_2} = \sqrt{\frac{3}{2}}\varepsilon_1 - \frac{3}{2E}s_{2v}.$$

2.1. *Intérêt des essais de relaxation.* — Pour étudier convenablement la fonction φ, il faut disposer d'une grande gamme de vitesses $\dot{e}^{*}_{p_2}$; or dans les essais d'écrouissage et de fluage, lorsqu'on veut atteindre des vitesses très faibles, les temps d'essais deviennent très longs et les difficultés expérimentales qui s'ensuivent compromettent souvent la validité des résultats. Par contre, les essais de relaxation permettent d'atteindre des vitesses de déformation plastique faibles en des temps d'essais beaucoup plus courts.

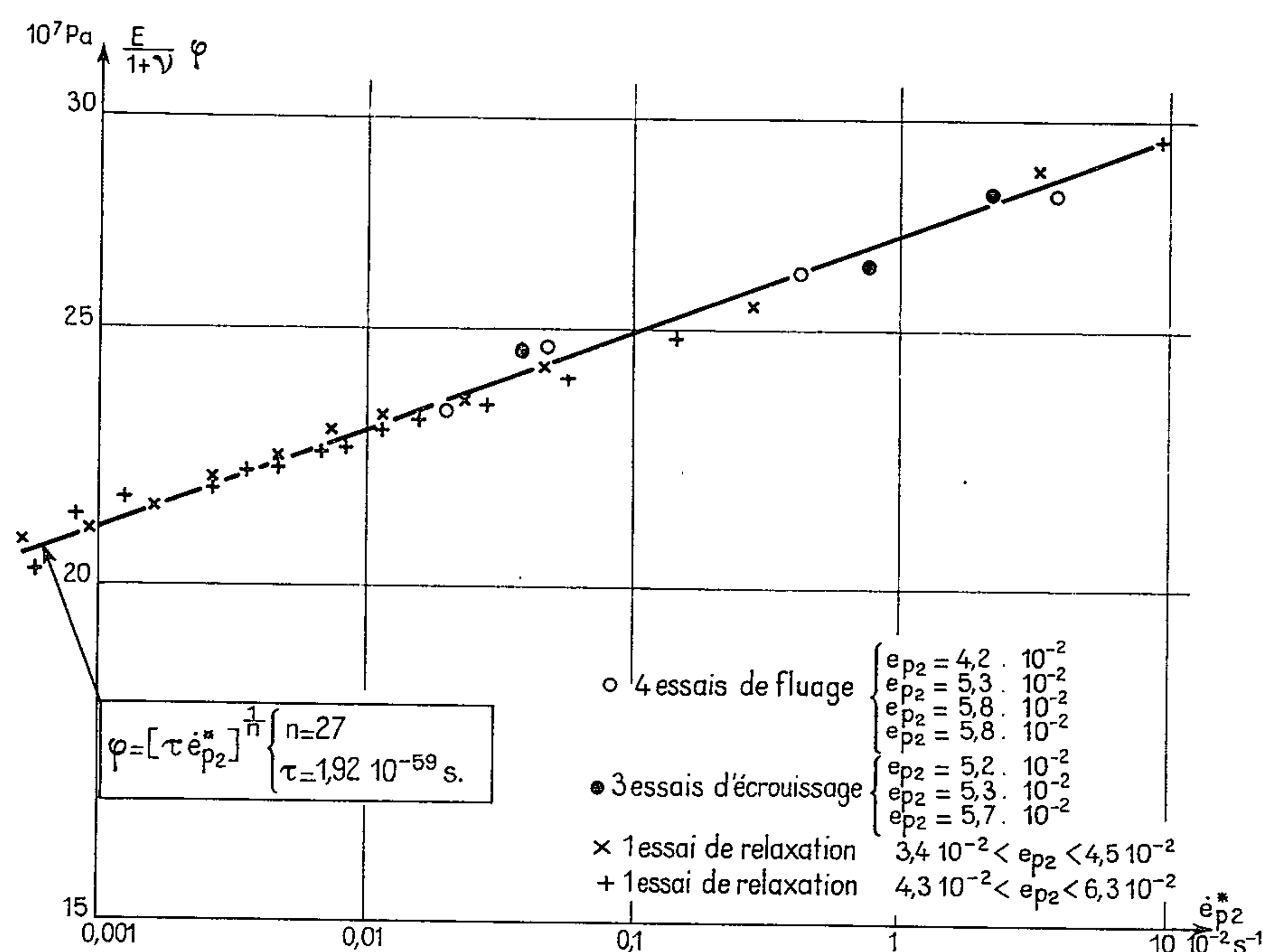


Fig. 3.

Le principe de l'essai est le suivant (*fig.* 1) : Une éprouvette de traction (1) encastrée à une extrémité et montée en série avec un dynamomètre (2) est sollicitée en traction simple par une force surabondante (3), qui amène rapidement l'extrémité du dynamomètre sur une butée fixe (4). L'éprouvette conserve ensuite un allongement constant (Δl) et l'on mesure l'évolution, en fonction du temps, de la force donnée par le dynamomètre.

La figure 2, relative à un essai réel, indique l'allure de la déformation imposée et montre comment varie la contrainte en fonction du temps.

Le grand intérêt des essais de relaxation est facilement mis en évidence en comparant les temps $\Delta t_{\text{écr}}$ et Δt_{rel} nécessaires pour atteindre une déformation ε_{10}, à une vitesse $\dot{\varepsilon}_{1p_0}$, dans un essai d'écrouissage ($\dot{\varepsilon}_1 = \text{Cte}$), et dans un essai de relaxation ($\varepsilon_1 = \text{Cte}$).

En adoptant la loi de comportement monodimensionnelle [1] :

$$\sigma_1 = \mathrm{E}\psi(\varepsilon_{1p})\,[\tau\dot{\varepsilon}_{1p}]^{\frac{1}{n}} = \mathrm{E}\varepsilon_{1e} \qquad \text{avec} \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_{1e} + \varepsilon_{1p}$$

et moyennant certaines approximations, on montre que

$$\frac{\Delta t_{\text{rel}}}{\Delta t_{\text{écr}}} \simeq \frac{\varepsilon_{1e}}{\varepsilon_{10}} \frac{1}{n-1}.$$

Pour les matériaux métalliques usuels et les essais usuels :

$$10^{-4} < \frac{\Delta t_{\text{rel}}}{\Delta t_{\text{écr}}} < 1.$$

Par exemple, pour un acier à chaud où $n = 16$ et $\varepsilon_e \simeq 0{,}2.10^{-2}$ si $\varepsilon_0 = 6.10^{-2}$:

$$\Delta t_{\text{rel}} \simeq \frac{\Delta t_{\text{écr}}}{450}.$$

Grâce aux essais de relaxation, la gamme des vitesses facilement explorables en des temps d'essais courts passe de

$$0{,}01.10^{-2}\,\text{s}^{-1} < \dot{e}_{p_2} < 1.10^{-2}\,\text{s}^{-1} \quad \text{à} \quad 0{,}00001.10^{-2}\,\text{s}^{-1} < \dot{e}_{p_2} < 1.10^{-2}\,\text{s}^{-1}.$$

2.2. *Résultats.* — La fonction $\varphi(\dot{e}_{p_2})$ relative à un duralumin AU 4 G trempé vieilli, à la température de 200°C ($E = 6\,500.10^7$ Pa, $\nu = 0{,}35$) a été calculée à partir des résultats d'essais d'écrouissage, de fluage et de relaxation.

Les temps d'essais se situent entre 5 et 250 s; d'autre part, les essais de fluage montrent que le domaine du fluage établi est atteint pour $e_{p2} > 3{,}5.10^{-2}$.

La figure 3 représente, en coordonnées logarithmiques, la variation de $[E/(1+\nu)]\,\varphi$ en fonction de $\dot{e}_{p_2}$, et l'on peut faire les remarques suivantes :

— La concordance entre les résultats des expériences d'écrouissage, de fluage et de relaxation est bonne, puisque la dispersion est inférieure à 3 % dans un domaine de vitesses important. Ceci tend à prouver que les paramètres de Norton-Hoff ont bien une signification intrinsèque.

— Il est visible que les essais de relaxation (représentés par des croix) permettent d'étendre notablement la gamme des vitesses possibles, et il est même remarquable de constater qu'un seul essai de relaxation permettrait de définir ces paramètres avec une bonne précision.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) N. J. Hoff, *Les fondements de la mécanique du fluage dans un corps métallique* (Conférences publiées par le Département de Mécanique de l'Institut Henri Poincaré, décembre 1964).

(2) R. Mazet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2971.

(3) F. H. Norton, *The creep of steel at high temperature*, Mc Graw-Hill Book Co., New-York, 1929.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

PLASTICITÉ. — *Problèmes de révolution en plasticité parfaite. Remarques sur le calcul de la solution sur l'axe.* Note (*) de M. **Robert Nègre**, présentée par M. Albert Caquot.

L'équilibre limite pour les problèmes de révolution des sols à frottement d'angle Φ et à cohésion de coefficient C, peut être décrit au moyen des équations, désormais classiques, de B. G. Berezancew (1) [utilisées en variables de W. W. Sokolowski (7)] :

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial\xi}{\partial x} + \operatorname{tg}(\varphi+\mu)\frac{\partial\xi}{\partial y} &= -\frac{U\sin(\varphi-\mu) - V\cos(\varphi-\mu)}{2\sigma\sin\Phi\cos(\varphi+\mu)} + \varkappa_B\frac{\cos(\varphi+\mu) - \varkappa_D\cos(\varphi-\mu)}{2(y\pm R)\cos(\varphi+\mu)},\\ \frac{\partial\eta}{\partial x} + \operatorname{tg}(\varphi-\mu)\frac{\partial\eta}{\partial y} &= \frac{U\sin(\varphi+\mu) - V\cos(\varphi+\mu)}{2\sigma\sin\Phi\cos(\varphi-\mu)} - \varkappa_B\frac{\cos(\varphi-\mu) - \varkappa_D\cos(\varphi+\mu)}{2(y\pm R)\cos(\varphi-\mu)},\end{aligned}\right.$$

où :

R, rayon de la fondation; l'origine O des axes est placée au bord de la fondation;

U et V, composantes sur Ox et Oy des forces de volume (Oxy dièdre rectangulaire direct; en général Ox vertical descendant);

σ_1 et σ_2, contraintes principales majeures dans le plan méridien;

σ_x, σ_y, τ_{xy}, composantes du tenseur de contrainte au point considéré;

σ_θ, contrainte circonférencielle, déterminée par l'hypothèse de Harr-Karman [(1), (2)] : σ_θ égale à la plus petite des contraintes principales dans le cas où la déformation a lieu à partir de l'axe, σ_θ égale à la plus grande dans le cas contrainte;

$\varphi(x, y)$, angle avec Ox de la contrainte principale majeure;

$$\mu = \frac{\pi}{4} - \frac{\Phi}{2},$$

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) + c\operatorname{cotg}\Phi,$$

$$\left.\begin{matrix}\xi\\ \eta\end{matrix}\right\} = \frac{1}{2}\operatorname{cotg}\Phi \operatorname{Log}\frac{\sigma}{\sigma_0} \pm \varphi.$$

$\sigma_0 =$ contrainte de référence.

pour $\varkappa_D = +1$, la déformation a lieu à partir de l'axe,
pour $\varkappa_D = -1$, la déformation a lieu vers l'axe,
pour $\varkappa_B = 1$, le problème est de révolution,
pour $\varkappa_B = 0$, le problème est bidimensionnel.

Ces notations sont introduites en (6); elles sont commodes pour traiter les problèmes plans et de révolution par des procédés voisins.

On prendra le signe — devant R lorsque l'axe de révolution se trouvera à droite de l'origine (problème du silo) et le signe + dans le cas contraire (problème des fondations).

Tous les angles sont orientés, le sens positif étant celui de la trigonométrie.

Les multiplicités caractéristiques de (1) sont définies par les équations :

$$(2)\quad \begin{cases} dy = \operatorname{tg}(\varphi + \varkappa\mu)\,dx, \\ d\sigma + 2\varkappa\sigma\operatorname{tg}\Phi\,d\varphi = A(\varphi, \varkappa)\,dx + \varkappa_{D}B(\sigma, \varphi, y, \varkappa)\,dx, \end{cases}$$

avec

$$A(\varphi, \varkappa) = -\varkappa\frac{U\sin(\varphi - \varkappa\mu) - V\cos(\varphi - \varkappa\mu)}{\cos\Phi\cos(\varphi + \varkappa\mu)},$$

$$B(\sigma, \varphi, y, \varkappa) = \varkappa\frac{\sigma\operatorname{tg}\Phi[\cos(\varphi + \varkappa\mu) - \varkappa_{D}\cos(\varphi - \varkappa\mu)]}{\cos(\varphi + \varkappa\mu) - (y \pm R)},$$

$\varkappa = +1$ correspondant à la 1re famille;
$\varkappa = -1$ correspondant à la 2e famille.

Le problème étudié ci-après (cas plan, cas de révolution) consiste à trouver la solution de (1) avec les conditions aux frontières données.

On ne peut le résoudre explicitement, mais les solutions numériques sont obtenues au moyen de la méthode des caractéristiques.

Étude de la stabilité de la solution. — On sait que le voisinage de O, point singulier [4], a été étudié rigoureusement par Kravtchenko et Sibille [[3], [4]] dans le cas des singularités courantes (saut de Prandtl, ligne de discontinuité, etc.). Les formules de ces auteurs donnent la pente en O et même la courbure de la courbe des contraintes sur les parois de la fondation.

Il se trouve que ce résultat est important pour la conduite du calcul numérique. Dans beaucoup de cas pratiques le calcul est instable et le choix d'un pas d'intégration K (fonction du nombre d'intervalle qui partage le saut de Prandtl dans le cas de cette singularité) trop grand, peut entraîner des erreurs considérables [6]. C'est pourquoi après de nombreuses expériences de calculs numériques nous sommes amené à attirer l'attention sur la nécessité de vérifier dans les problèmes de cette nature la condition de convergence ci-après :

La solution numérique doit tendre vers une limite bien déterminée coïncidant dans le voisinage de O avec les formules de [[3], [4]]. En cette matière, les tâtonnements s'imposent donc; ils sont généralement longs, les paramètres d'intégration étant liés par des relations dépendant de toutes les données du problème (Φ, C, R, ...).

Cas de révolution, calcul de la solution le long de l'axe de révolution. — Par raison de symétrie, on a le long de l'axe de révolution :

$$y \pm R = 0,$$

$$\varphi = (1 - \varkappa_{D})\frac{\pi}{4},$$

Or, le terme $B(\sigma, \varphi, y, \varkappa)$ de (2) devient indéterminé pour $y = \pm R$, de la forme $0/0$ $(\sigma \neq 0)$.

Cette difficulté semble avoir arrêté de nombreux chercheurs qui l'ont tournée au moyen d'approximations peu rigoureuses.

Pour lever cette indétermination, nous admettons *a priori*, ce qui semble raisonnable, que $y = \pm R$ n'est pas une ligne singulière de la solution.

Alors, on peut lever l'indétermination au moyen de la règle de l'Hopital en prenant :

$$B = F(y)\,G(y),$$

avec

$$F(y) = \frac{\varkappa\sigma \operatorname{tg}\Phi}{\cos(\varphi + \varkappa\mu)},$$
$$G(y) = \frac{\cos(\varphi + \varkappa\mu) - \varkappa_D \cos(\varphi - \varkappa\mu)}{y \pm R},$$

$F(y)$ est déterminé pour $y = \pm R$, quant à $G(y)$ on a

$$\lim_{y \to \pm R} G(y) = G_A = [-\sin(\varphi + \varkappa_\mu) + \varkappa_D \sin(\varphi - \varkappa_\mu)]\frac{d\varphi}{dy}$$

(la dérivée $d\varphi/dy$ étant prise dans la direction de la bicaractéristique considérée, donc égale à $(\partial\varphi/\partial x)\,(dx/dy) + (\partial\varphi/\partial y)$.

G_A prend donc la valeur

$$G_A = -2\sin\left[(1 - \varkappa_D)\frac{\pi}{4} + \varkappa\mu\right]\frac{d\varphi}{dy},$$

le terme B devient :

$$B_A = -2\varkappa\sigma \operatorname{tg}\Phi \operatorname{tg}\left[(1 - \varkappa_D)\frac{\pi}{4} + \varkappa\mu\right]\frac{d\varphi}{dy},$$

comme :

$$\frac{dx}{dy} = \operatorname{cotg}\left[(1 - \varkappa_D)\frac{\pi}{4} + \varkappa\mu\right],$$

les équations différentielles des caractéristiques s'écrivent dans le voisinage de l'axe, sous la forme :

$$dy = \operatorname{tg}(\varphi + \varkappa\mu)\,dx,$$
$$d\sigma + 2\varkappa\sigma \operatorname{tg}\Phi(1 + \varkappa_B)\,d\varphi = A(\varphi, \varkappa)\,dx,$$

avec

$$\varphi = (1 - \varkappa_D)\frac{\pi}{4}$$

et peuvent être utilisées pour le calcul à la machine.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) B. G. Berezancew, *Problème de l'équilibre limite d'un milieu pulvérulent en symétrie axiale* (en russe). Édition d'État de la Littérature Technique théorique, Moscou, 1952.

(2) A. D. Cox, G. Eason et Hopkins, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Serie A, *Mathematical and Physical Sciences*, n° 1036, 254, 1961.

(3) E. Dembicki, J. Kravtchenko et R. Sibille, *Journal de Mécanique*, 3, n° 3, septembre 1964, p. 277.
(4) J. Kravtchenko et R. Sibille, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3297.
(5) J. Kravtchenko, *Cours de Mécanique des Sols théorique*, 3e Cycle, Grenoble, 1965.
(6) B. Montel, R. Nègre, R. Sibille et P. Stutz, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2963.
(7) V. V. Sokolovski, *Statics of Soils Media*, Birtherworths Scientific Publication, London, 1960.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides,*
Université de Grenoble,
44, avenue Félix-Viallet, Isère.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'adhérence d'un gaz à la paroi.*

Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

Dans l'hypothèse où les molécules gazeuses subissent une réflexion diffuse au contact de la paroi, on établit aussi rigoureusement que possible l'adhérence à la paroi comme résultat asymptotique lorsque le libre parcours moyen est très faible.

1. Il est connu que la condition d'adhérence à la paroi, associée aux équations de Navier-Stokes, peut être justifiée physiquement par un raisonnement de théorie cinétique des gaz, lequel conduit, en fait, à une vitesse de glissement qui est très faible et n'est prise en compte que dans les études relatives à l'écoulement glissant. Il est plus difficile de fournir une justification rigoureuse de ce fait, qui n'est d'ailleurs valable qu'asymptotiquement. Soit ε un petit paramètre égal au rapport du libre parcours moyen à la longueur caractéristique du problème, une justification aussi rigoureuse que possible nécessite l'étude asymptotique des solutions de l'équation de Boltzmann lorsque ε tend vers zéro. Une étude, détaillée, mais formelle, montre que trois développements sont nécessaires : le premier est valable à une distance finie de la paroi et son terme principal fournit un écoulement de fluide parfait; le second est valable à une distance de la paroi qui est $O(\sqrt{\varepsilon})$ et son terme principal fournit un écoulement du type de Prandtl; enfin, le troisième développement est valable dans la couche de Knudsen, à une distance de la paroi qui est $O(\varepsilon)$, et la justification recherchée pour la condition d'adhérence à la paroi nécessite de montrer que le terme principal de ce développement correspond à un état de repos et homogène du gaz.

2. Soit $z = \varepsilon \bar{z}$ la distance à la paroi, soient ξ, η, ζ, les composantes cartésiennes de la vitesse d'une molécule, les deux premières étant parallèles à la paroi, soit $f(\xi, \eta, \zeta; x, y, \bar{z}, t; \varepsilon)$ la fonction de distribution des vitesses, x et y désignant des coordonnées curvilignes sur la paroi et t désignant le temps; lorsque ε tend vers zéro, la fonction f tend vers une limite $f_0(\xi, \eta, \zeta, \bar{z})$, où x, y et t peuvent intervenir, mais seulement à titre de paramètres, en ce sens que f_0 vérifie l'équation.

$$\zeta \frac{\partial f_0}{\partial \bar{z}} = J(f_0, f_0), \tag{1}$$

si $J(f, f)$ représente l'opérateur de collision qui intervient, classiquement, dans l'équation de Boltzmann. Les conditions de raccord entre les divers développements montrent que f_0 doit tendre, lorsque $\bar{z}$ tend vers $+\infty$, vers une fonction de distribution maxwellienne, notée $f^*_{0,\infty}$.

La justification de l'adhérence à la paroi nécessite de montrer que $f_0 = f^*_{0,\infty}$ est la seule solution de (1) compte tenu des conditions à la paroi.

3. Il est assez facile de prouver la propriété précédente lorsque l'interaction des molécules gazeuses avec la paroi consiste en une réflexion diffuse. Séparons, au niveau de la paroi, les molécules gazeuses en deux classes : la première classe est formée des molécules qui s'éloignent de la paroi, alors que la seconde classe est formée de molécules qui se dirigent vers la paroi; soient f_0^+ et f_0^- les fonctions de distribution relatives aux deux classes telles qu'elles sont définies par :

$$(2)\qquad f_0^+=\begin{cases} 0 & \text{si } \zeta<0,\\ f_0 & \text{si } \zeta>0;\end{cases}\qquad f_0^-=\begin{cases} f_0 & \text{si } \zeta<0,\\ 0 & \text{si } \zeta>0;\end{cases}$$

définissons d'autre part $(f_0^+)^-$ par la formule

$$(3)\qquad (f_0^+)^-(\xi,\eta,\zeta,0)=f_0^+(\xi,\eta,-\zeta,0),$$

et définissons enfin g_0 par :

$$(4)\qquad g_0=f_0\operatorname{Log}f_0;$$

avec ce système de notations, le point de départ de la démonstration est fourni par les relations :

$$(5)\qquad \begin{cases} \displaystyle\iiint \zeta\{f_0^- - (f_0^+)^-\}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta=0\\ \displaystyle\iiint \zeta\{g_0^- - (g_0^+)^-\}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\leqq 0,\end{cases}$$

valables pour $z=0$, lesquelles peuvent être obtenues comme conséquence de :

$$(6)\qquad \int_0^\infty d\bar{z}\iiint h\,J(f_0,f_0)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta-\left(\iiint \zeta f_0 h\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\right)_{\bar{z}=0}^{\bar{z}=\infty}=0,$$

en remarquant que l'intégrale quadruple est nulle si $h\equiv 1$ et est non positive si $h\equiv\operatorname{Log}f_0$, alors que l'intégrale triple est nulle dans les deux cas en $\bar{z}=+\infty$.

4. Si la réflexion à la paroi est diffuse, on a, en convenant jusqu'à nouvel ordre que les fonctions de distribution sont considérées en $\bar{z}=0$,

$$(7)\qquad f_0^+=f_0^{\star +},\qquad (f_0^+)^-=f_0^{\star -},$$

de sorte qu'on obtient :

$$(8)\qquad \begin{cases} \displaystyle\iiint \zeta(f_0^- - f_0^{\star -})\,d\xi\,d\eta\,d\zeta=0,\\ \displaystyle\iiint \zeta(f_0^-\operatorname{Log}f_0^- - f_0^{\star -}\operatorname{Log}f_0^{\star -})\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\geqq 0,\end{cases}$$

et, en posant

$$(9)\qquad f_0=f_0^\star(1+\varphi_0),$$

on parvient à la relation suivante

$$(10)\qquad \iiint \zeta f_0^{\star -}\{(1+\varphi_0)\operatorname{Log}(1+\varphi_0)-\varphi_0\}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\geqq-\iiint \zeta f_0^\star\varphi_0^-\operatorname{Log}f_0^\star\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$$

qui est l'outil principal de la preuve.

5. Du fait que $\text{Log} f_0^*$ est un invariant des rencontres, on déduit l'égalité

$$\iiint^* \zeta (f_0^- - f_0^{*-}) \,\text{Log} f_0^* \, d\xi \, d\eta \, d\zeta = 0, \tag{11}$$

d'où il résulte que la première intégrale dans (10) est nécessairement non négative; maintenant, on constate que, dans l'intervalle $-1 \leqq x < +\infty$, on a :

$$(1 + x) \,\text{Log}(1 + x) - x \geqq 0, \tag{12}$$

avec égalité exclue, sauf pour $x = 0$. Cela montre que $\varphi_0(\xi, \eta, \zeta, 0)$ est nécessairement identiquement nul, car $\zeta < 0$ dans le domaine d'intégration.

6. Si l'on s'intéresse maintenant à la couche de Knudsen proprement dite et si l'on revient, pour cela, à (6), il résulte de la propriété précédente qu'on a :

$$\int_0^\infty d\bar{z} \iiint \text{J}(f_0, f_0) \,\text{Log} f_0 \, d\xi \, d\eta \, d\zeta = 0 \tag{13}$$

et cela ne peut avoir lieu que si $\text{J}(f_0, f_0) = 0$, mais alors f_0 ne dépend pas de $\bar{z}$, il s'identifie à $f_{0,\infty}^*$ et l'état du gaz est un état de repos, homogène.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(*O. N. E. R. A., Châtillon-sous-Bagneux.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Mesure de la vitesse des bulles dans un écoulement double phase air-eau.* Note (*) de M. **Claude Lackmé**, transmise par M. Louis Néel.

On donne le principe de la mesure. Les résultats des expériences effectuées avec un appareil spécialement mis au point sont présentés sous forme graphique et l'ordre de grandeur de la précision des mesures est indiqué.

1. *Principe de la mesure.* — Sur une même verticale, on dispose deux sondes du type de celle utilisée par ailleurs [1], à une distance suffisamment petite (3 à 5 mm) pour que la structure de l'écoulement ne se modifie pas sensiblement d'une sonde à l'autre. Ces deux sondes, solidaires l'une de l'autre, sont montées sur un dispositif qui permet d'explorer un

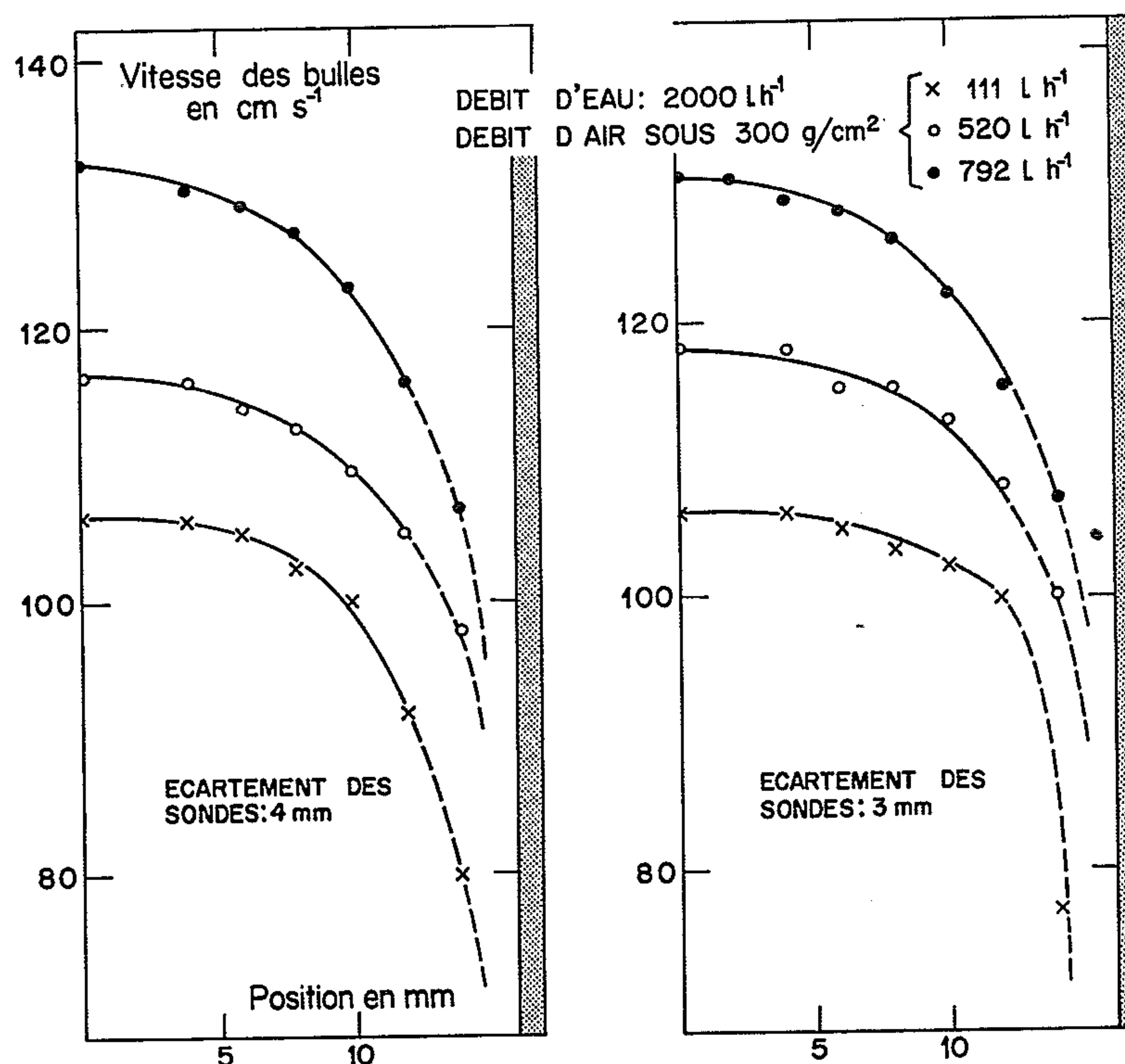


Fig. 1 Fig. 2

Profil de vitesse des bulles dans la conduite (Ø 32).

diamètre du tube. Les signaux de la sonde aval reproduisent alors très correctement ceux de la sonde amont mais avec un léger retard. La distance entre sondes étant donnée, ce retard est inversement proportionnel à la composante verticale de la vitesse du train de bulles qui passe à l'aplomb des deux sondes.

2. *Mesure de la vitesse des bulles.* — Connaissant avec précision la distance entre sondes, la mesure se ramène à la détermination du temps

que mettent les bulles pour aller d'une sonde à l'autre. Un appareil a été spécialement mis au point pour obtenir ce résultat ([2]). Dans cet appareil, un dispositif électronique apporte un retard réglable aux signaux de la première sonde et calcule le nombre de coïncidences qu'on obtient alors entre les impulsions des deux voies. Ce nombre qui apparaît sur l'un des dix compteurs de l'appareil, passe par un maximum lorsque les signaux de la première sonde sont retardés d'un temps égal au temps que mettent en moyenne, les bulles pour aller d'une sonde à l'autre. C'est cette valeur de la vitesse que nous calculons.

3. *Résultats.* — Nous avons essayé des distances entre sondes de 3,02 et 3,91 mm. Ces distances sont celles qui séparent les génératrices supé-

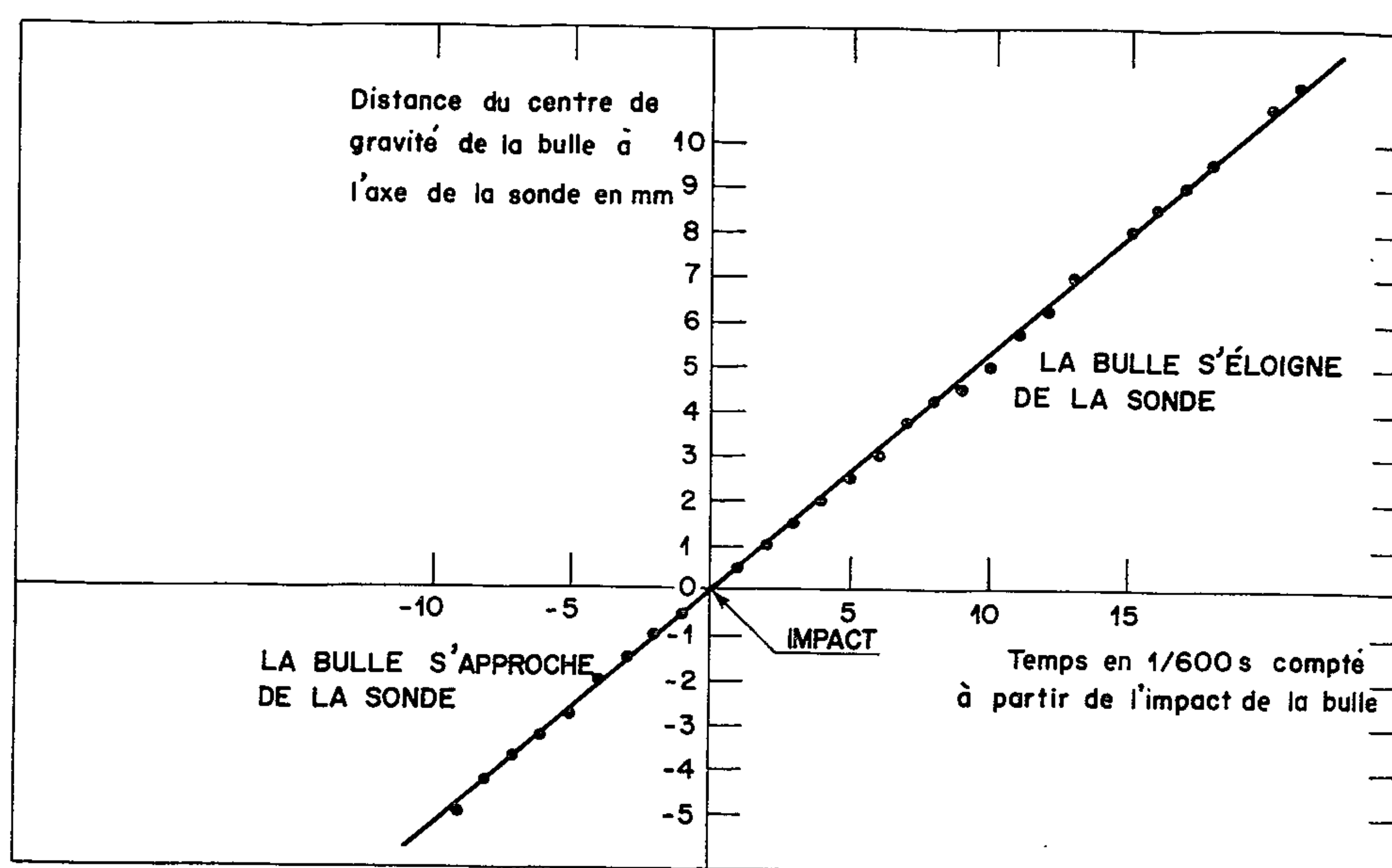


Fig. 3. — Diagramme espace-temps d'une bulle qui touche la sonde à l'instant zéro.

rieures des parties actives des sondes dont le diamètre est de 0,2 mm. En effet, dans les mesures, nous ne retenons des impulsions que la partie arrière qui est bien définie dans le temps. Les figures 1 et 2 représentent les profils des vitesses obtenus dans un tube de 32 mm de diamètre pour un débit d'eau de 2 000 $l.h^{-1}$ et des débits d'air variables. On voit que les profils se reproduisent très correctement avec des écartements de sondes différents, au moins dans les régions situées à une distance de la paroi supérieure à la dimension transversale des bulles (5 mm).

4. *Causes d'erreurs possibles dans la détermination de la vitesse.* — La vitesse résulte du rapport de la distance entre sondes au temps déterminé comme indiqué ci-dessus. La distance mesurée avec un projeteur de profil est connue à mieux que le 1/100 de millimètre. Ce premier facteur d'erreur est donc négligeable. C'est la mesure du retard qui risque le plus d'être

entachée d'erreur soit du fait de la chaîne de mesure électronique soit du fait des perturbations introduites par la présence des sondes dans l'écoulement. Les dérives qui peuvent se produire dans les chaînes électroniques sont facilement détectables par un contrôle permanent de certaines caractéristiques techniques de l'appareil (amplification, seuil, etc.).

Pour étudier la perturbation introduite par une sonde, nous avons dépouillé l'enregistrement cinématographique du comportement d'une bulle au voisinage d'une sonde. Les images étaient prises à la cadence

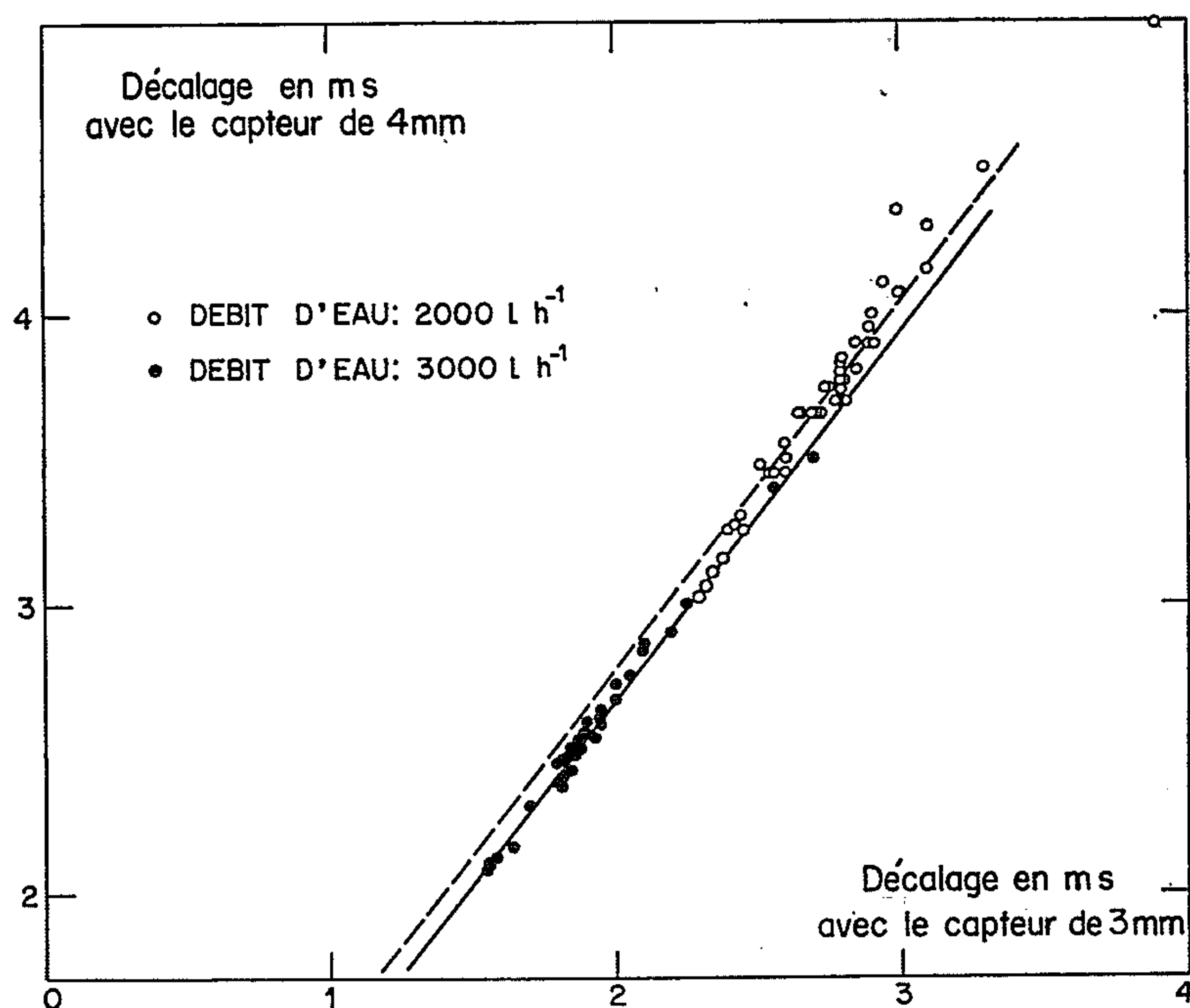


Fig. 4. — Corrélation des temps obtenus avec des sondes distantes de 3 et 4 mm.

de 600 par seconde. La figure 3 qui donne la distance du centre de gravité de la bulle à l'axe de la sonde en fonction du temps montre que le mouvement de la bulle n'est pas significativement perturbé.

Une autre vérification résulte de l'exploitation des temps mesurés dans l'étude de la vitesse des bulles. Sur la figure 4, on a porté en abscisse les temps correspondant à un espacement de sondes de 3 mm et en ordonnée les temps correspondant au capteur de 4 mm. La pente de la droite déterminée par la méthode des moindres carrés qui passe au milieu des 46 points obtenus pour diverses positions et divers débits d'air à 2 000 $\mathrm{l.h^{-1}}$ d'eau est 1,264 au lieu de 1,294 qui correspond au rapport des distances. Pour les 33 points obtenus à 3 000 $\mathrm{l.h^{-1}}$ d'eau, cette pente est 1,281. Les intervalles de confiance à 95 % pour ces valeurs sont respectivement $1{,}264 \pm 0{,}071$ et $1{,}281 \pm 0{,}045$; ils comprennent bien la valeur théorique 1,294. Si la vitesse de la bulle était sensiblement modifiée par la présence de la sonde et par le choc, cette vitesse V au-delà de la sonde

serait une certaine fonction de la vitesse avant le choc V_0, de la valeur de la percussion P, de la distance x à la sonde et d'autres paramètres tels que viscosité, tension superficielle, etc. :

$$V(x) = f(V_0, P, x, \ldots).$$

Le temps qu'on mesure est

$$\int_0^l \frac{dx}{V(x)} = F(l).$$

Dans le plan (l, F), la courbe représentative de F passe par l'origine et par deux autres points alignés avec elle puisque la figure 4 montre qu'on a, de façon significative :

$$\frac{F(l_3)}{l_3} = \frac{F(l_4)}{l_4},$$

$V(x)$ étant d'autre part, une fonction monotone non décroissante, la primitive F de $1/V$ doit être représentée par une courbe sans point d'inflexion.

Cette courbe qui passe par trois points alignés est une droite. Il en résulte que $V(x)$ est une constante et de plus cette constante ne peut être égale qu'à la valeur V_0 déterminée par les conditions générales de l'écoulement. La sonde ne perturbe donc pas sensiblement la vitesse des bulles.

La valeur de l'erreur absolue qu'on peut estimer statistiquement d'après les points de la figure 4 est de 0,16 ms pour l'échantillon 2 000 $l.h^{-1}$ et de 0,06 ms pour l'échantillon 3 000 $l.h^{-1}$ d'où une précision globale de l'ordre de 5 % à 2 000 $l.h^{-1}$ et de 3 % à 3 000 $l.h^{-1}$. Ces erreurs englobent les erreurs sur la mesure des débits, sur la position du capteur dans la conduite, sur la distance entre sondes et sur la lecture du retard. Au cours des nombreuses expériences, on a pu évaluer la précision sur la lecture du retard à 0,03 ms pour 3 000 $l.h^{-1}$ et à 0,05 ms pour 2 000 $l.h^{-1}$. La plus grande dispersion à 2 000 $l.h^{-1}$ vient certainement du fait que les bulles sont moins bien guidées à faible vitesse de liquide.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) C. Lackmé, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2069.

(2) H. Chevalier, C. Lackmé et J. Max, *Dispositif d'étude des flux de bulles dans une canalisation* (Demande de brevet n° PV-986.393 du 27 août 1964).

(*Service des Transferts thermiques, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble,* B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur quelques cas particuliers d'écoulements coniques.* Note (*) de M. **Paul-Emile Lemonnier**, transmise par M. Henri Villat.

L'étude approfondie de quelques cas particuliers d'écoulements coniques pour lesquels une solution générale a été présentée dans une Note précédente ([1]) permet de raccorder deux écoulements coniques et de prévoir la forme de l'écoulement limité par une paroi conique. Auparavant, on montre que le calcul de la répartition de pression est élémentaire, aussi bien dans le cas général ([1]) que dans les cas particuliers présentés ici.

Les notations sont celles de la Note précédente ([1]).

1. Le calcul du rotationnel, en variables coniques, ne présente aucune difficulté.

On obtient respectivement pour ses composantes axiale, radiale et tangentielle

$$\frac{v_e\psi_e^{-\frac{1}{2}}}{4x\xi}\,\frac{u}{v};\quad \frac{v_e\psi_e^{-\frac{1}{2}}}{4x\xi}\,\frac{w}{v};\quad \frac{v_e\psi_e^{-\frac{1}{2}}}{4x\xi}\left(1-\frac{2\mathrm{P}}{\psi}\right).$$

L'hypothèse d'un champ de pression conique est équivalente à la condition $\mathrm{P}=0$ et l'on voit que le rotationnel est alors colinéaire à la vitesse. Il s'ensuit qu'on peut écrire

$$\frac{1}{\rho}\operatorname{grad} p+\operatorname{grad}\frac{u^2+v^2+w^2}{2}=0$$

et donc

$$p-p_e=\frac{1}{2}\rho\left(u_e^2+v_e^2+w_e^2-u^2-v^2-w^2\right).$$

L'introduction des vitesses, explicitées dans la Note précédente ([1]), permet ensuite d'obtenir la répartition des pressions dans le cas général. Les différentes répartitions en fonction des paramètres θ, A et B se déduisent immédiatement de l'étude des vitesses en remarquant que l'équation d'Euler axiale permet d'écrire

$$\frac{d}{d\frac{\xi}{\xi_e}}\left(\frac{p-p_e}{\frac{1}{2}\rho v_e^2}\right)=-\frac{2\theta_e}{\varphi_e^2}\left(\frac{v}{v_e}\right)^2\frac{d}{d\frac{\xi}{\xi_e}}\left(\frac{u}{u_e}\right).$$

2. Les cas particuliers de la solution générale pour lesquels on a, soit $\theta_e=0$, soit $\varphi_e=0$, sont intéressants, car ils permettent de définir des écoulements respectant une condition de glissement sur le cône $\xi=\xi_e$ sous réserve qu'on ait $(dv/d\xi)_{\xi=\xi_e}\neq 0$.

Si l'on fait directement φ_e ou θ_e égal à zéro dans les équations définissant les vitesses de la solution générale, on est conduit à des écoulements pour lesquels $v\equiv 0$, donc sans intérêt.

Mais une étude de la solution générale permet de voir que, sous réserve que soient respectées les deux conditions :

$$A = \theta_e(1 - \theta_e) - \frac{\varphi_e^2}{\xi_e^2} < 0,$$

$$\theta_e \left[\frac{(1 + \xi_e^2)^{\frac{1}{2}}}{\xi_e^2 \operatorname{Log}\left(\dfrac{1 + (1 + \xi_e^2)^{\frac{1}{2}}}{\xi_e} \right)} - (1 - \theta_e) \right] < \varphi_e^2,$$

il existe une valeur de $\xi = \xi_1 > \xi_e$ pour laquelle on a $\psi(\xi_1) = 0$.

Il est alors clair qu'il existe des solutions répondant aux conditions limites $\theta_e = 0$ ou $\varphi_e = 0$ et pour lesquelles v n'est pas identiquement nulle.

3. Pour expliciter ces solutions, il faut reprendre le problème à partir des équations d'Euler. L'équation tangentielle donne, pour $\xi = \xi_e$:

$$\left(-u_e + \frac{w_e}{\xi_e}\right)\left(\frac{dv}{d\xi}\right)_e + \frac{v_e w_e}{\xi_e^2} = 0.$$

Il faut donc distinguer trois cas :

a. $\varphi_e = 0$ (c'est-à-dire $v_e = 0$) et $(dv/d\xi)_{\xi=\xi_e} = 0$; θ_e est alors quelconque et v est identiquement nulle. C'est une solution sans intérêt.

b. $\theta_e = 0$ [c'est-à-dire $-u_e + (w_e/\xi_e) = 0$] et $(dv/d\xi)_{\xi=\xi_e} = 0$; φ_e doit alors aussi être égal à zéro, mais en outre v est identiquement nul. C'est encore une solution sans intérêt.

c. $(dv/d\xi)_{\xi=\xi_e} \neq 0$. On voit alors que la condition $\theta_e = 0$ entraîne $\varphi_e = 0$ et réciproquement. C'est ce dernier cas que nous étudions.

Les équations de conservation de la masse et l'équation d'Euler tangentielle s'écrivent :

$$\frac{d}{d\xi}\left(-u + \frac{w}{\xi}\right) = -2\frac{w}{\xi^2},$$

$$\left(-u + \frac{w}{\xi}\right)\frac{dv}{d\xi} = -\frac{wv}{\xi^2}.$$

Par division membre à membre et intégration, on obtient

$$-u + \frac{w}{\xi} = cv^2,$$

où c représente une constante d'intégration finie non nulle. Cette constante c, jointe à u_e, va remplacer, dans les cas particuliers $\varphi_e = 0$ ou $\theta_e = 0$, les constantes θ_e et φ_e de la solution générale. On a, en effet,

$$-1 + \frac{w}{\xi u} = c\frac{v^2}{u},$$

soit

$$-\theta = cv\varphi = cu\varphi^2 = \frac{c}{u}v^2.$$

Pour $\xi = \xi_e$ on aura $\theta_e = 0$, $\varphi_e = 0$, donc $\nu_e = 0$, mais on voit que

$$\frac{\nu_e^2}{\theta_e} = -\frac{u_e}{c}, \qquad \frac{\varphi_e^2}{\theta_e} = -\frac{1}{cu_e}, \qquad \frac{\nu_e^2\varphi_e^2}{\theta_e^2} = \frac{1}{c^2},$$

ces trois expressions étant finies non nulles.

4. L'introduction des relations précédentes dans la solution générale permet alors d'obtenir la solution explicite pour les cas particuliers $\varphi_e = 0$ ou $\theta_e = 0$. Le calcul donne

$$\frac{u}{u_e} = 1 + \frac{\xi_e^2}{(1+\xi_e^2)^{\frac{1}{2}}}\left(1 + \frac{1}{cu_e\xi_e^2}\right)\operatorname{Log}\left(\frac{\xi}{\xi_e}\,\frac{1+(1+\xi_e^2)^{\frac{1}{2}}}{1+(1+\xi^2)^{\frac{1}{2}}}\right);$$

$$\frac{w}{w_e} = \left[-\frac{1}{cu_e\xi_e^2} + \left(1+\frac{1}{cu_e\xi_e^2}\right)\left(\frac{1+\xi^2}{1+\xi_e^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\frac{\xi_e}{\xi};$$

$$\nu^2 = \frac{1}{c^2\xi_e^2}\left(1-\frac{\xi_e^2}{\xi^2}\right) - \left(\frac{u_e}{c}+\frac{1}{c^2\xi_2^e}\right)\left[1-\frac{\xi_e^2}{\xi^2}\left(\frac{1+\xi^2}{1+\xi_e^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$
$$-\left(\frac{u_e}{c}+\frac{1}{c^2\xi_e^2}\right)\frac{\xi_e^2}{(1+\xi_e^2)^{\frac{1}{2}}}\operatorname{Log}\left(\frac{\xi}{\xi_e}\,\frac{1+(1+\xi_e^2)^{\frac{1}{2}}}{1+(1+\xi^2)^{\frac{1}{2}}}\right);$$

$$p - p_e = \frac{1}{2}\rho\left\{-\left(u_e+\frac{1}{c\xi_e^2}\right)^2\frac{\xi_e^4}{1+\xi_e^2}\left[\operatorname{Log}\left(\frac{\xi}{\xi_e}\,\frac{1+(1+\xi_e^2)^{\frac{1}{2}}}{1+(1+\xi^2)^{\frac{1}{2}}}\right)\right]^2\right.$$
$$-\frac{\xi_e^2}{(1+\xi_e^2)^{\frac{1}{2}}}\left(2u_e^2+\frac{2u_e}{c\xi_e^2}-\frac{u_e}{c}-\frac{1}{c_2\xi_e^2}\right)\operatorname{Log}\left(\frac{\xi}{\xi_e}\,\frac{1+(1+\xi_e^2)^{\frac{1}{2}}}{1+(1+\xi^2)^{\frac{1}{2}}}\right)$$
$$\left.+\left(\frac{u_e}{c}+\frac{1}{\xi_e^2c^2}\right)\left[\frac{\xi_e^2}{\xi^2}\left(\frac{1+\xi^2}{1+\xi_e^2}\right)^{\frac{1}{2}}-1\right]-\left(u_e+\frac{1}{c\xi_e^2}\right)^2\frac{\xi_e^2}{1+\xi_e^2}\left(\frac{\xi_e^2}{\xi^2}-1\right)\right\}.$$

5. La solution ci-dessus va permettre de raccorder des écoulements coniques. On a vu ([1]) que la solution générale n'était plus définie, dans le cas $B > 0$, pour $0 < \xi < \xi_0$, ξ_0 étant tel que $\psi(\xi_0) = 0$. Si l'on remarque que la condition $\psi(\xi_0) = 0$, c'est-à-dire $\nu(\xi_0) = 0$, conduit pour la solution générale à une condition de glissement sur le cône $\xi = \xi_0$, on voit qu'on pourra définir à l'intérieur du cône $\xi = \xi_0$ une solution particulière, avec $\theta_0 = 0$ et $\varphi_0 = 0$ comme définie ci-dessus, qui respectera également une condition de glissement pour $\xi = \xi_0$. Les constantes u_e, c et p_e permettront en outre d'assurer la continuité des vitesses et pressions sur le cône $\xi = \xi_0$. On aura ainsi raccordé deux écoulements coniques.

La solution ci-dessus avec φ_e et $\theta_e = 0$ permet également de définir un écoulement limité par une paroi conique puisque sur cette paroi il faudra assurer une condition de glissement, c'est-à-dire $\theta_e = 0$. Si, en outre, on veut une solution correspondant à un écoulement physique remplissant effectivement tout l'espace à l'intérieur de la paroi matérielle, il faudra

encore éliminer les singularités du type source sur l'axe $\xi = 0$. Cela conduit à la condition

$$\frac{1}{cu_e} = \frac{\xi_e^2}{(1+\xi_e^2)^{\frac{1}{2}} - 1}$$

permettant alors d'éliminer c des équations précédentes. En particulier, le cas où ξ_e est très petit permet de définir un modèle d'écoulement dans un tuyau cylindrique; on obtient

$$\frac{u}{u_e} = 1 + 2 \operatorname{Log} \frac{\xi}{\xi_e};$$

$$w \equiv 0;$$

$$v^2 = -4 u_e^2 \operatorname{Log} \frac{\xi}{\xi_e};$$

$$p - p_e = -2 \rho u_e^2 \left(\operatorname{Log} \frac{\xi}{\xi_e} \right)^2.$$

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) P.-E. Lemonnier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2290.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences de Poitiers, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Recherche de solutions approchées dans les problèmes d'équilibre-limite des matériaux pulvérulents non chargés et étude des singularités rencontrées dans ces problèmes.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Auriault** et **Robert Sibille**, présentée par M. Albert Caquot.

L'équilibre-limite obéissant à la loi de Coulomb, dans le plan vertical, d'un matériau pulvérulent et pesant, est décrit en coordonnées polaires r, θ par le système quasi linéaire de Sokolovski [2] :

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &(1+\sin\Phi\cos 2\psi)\frac{\partial\sigma}{\partial r} - 2\sigma\sin\Phi\sin 2\psi\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r}\sin\Phi\sin 2\psi\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\\ &\qquad + \frac{2}{r}\sigma\sin\Phi\cos 2\psi\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{2}{r}\sigma\sin\Phi\cos 2\psi = \cos\theta,\\ &\sin\Phi\sin 2\psi\frac{\partial\sigma}{\partial r} + 2\sigma\sin\Phi\cos 2\psi\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r}(1-\sin\Phi\cos 2\psi)\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\\ &\qquad + \frac{2}{r}\sigma\sin\Phi\sin 2\psi\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{2}{r}\sin\Phi\sin 2\psi = -\sin\theta, \end{aligned}\right.$$

où :

σ, contrainte moyenne fictive adimensionnelle;

$\psi = \varphi - \theta$, avec φ, angle de la contrainte principale majeure avec la verticale descendante;

Φ = angle de frottement interne du matériau.

Dans le cas d'un milieu non chargé, il y a intérêt à chercher les solutions singulières à l'origine du type :

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} \sigma &= \sum_{1}^{\infty} r^n\sigma_n(\theta),\\ \psi &= \sum_{1}^{\infty} r^{n-1}\psi_{n-1}(\theta) \end{aligned}\right.$$

déjà étudié en [1] où $\sigma_n(\theta)$ et $\psi_{n-1}(\theta)$ sont des fonctions analytiques et régulières. Nous nous proposons ci-après l'étude détaillée de ces fonctions, définies par des systèmes différentiels que nous explicitons pour $n = 1, 2, 3$.

Notons que ces équations ont été écrites pour n quelconque, mais il semble qu'en vue des applications l'examen des cas : $n \leq 3$ doive suffire.

Le système définissant $\sigma_1(\theta)$ et $\psi_0(\theta)$ est le suivant :

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{d\psi_0}{d\theta} &= \frac{\cos\theta - \sin\Phi\cos(2\psi_0+\theta) - \sigma_1\cos^2\Phi}{2\sigma_1\sin\Phi(\cos 2\psi_0 - \sin\Phi)} - 1,\\ \frac{\partial\sigma_1}{\partial\theta} &= \frac{\sigma_1\sin 2\psi_0 - \sin(2\psi_0+\theta)}{\cos 2\psi_0 - \sin\Phi} \end{aligned}\right.$$

déjà explicité en [2] à titre de cas particulier.

Les systèmes définissant $\sigma_2(\theta)$ et $\psi_1(\theta)$ puis $\sigma_3(\theta)$ et $\psi_2(\theta)$ s'écrivent

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{d\psi_1}{d\theta} &= \frac{1}{2\sigma_1 \sin\Phi(\cos 2\psi_0 - \sin\Phi)} \\ &\quad\times\Big[2\sigma_2\Big(\sin\Phi\cos 2\psi_0 - 1 - 2\sin\Phi(\cos 2\psi_0 - \sin\Phi) - \sin\Phi\frac{d\psi_1}{d\theta}(\cos 2\psi_0 - \sin\Phi)\Big) \\ &\qquad + 2\psi_1\sin\Phi\Big(2\sigma_1\frac{d\psi_0}{d\theta}\sin 2\psi_0 + 4\sigma_1\sin 2\psi_0 - \frac{d\sigma_1}{d\theta}(\cos 2\psi_0 - \sin\Phi)\Big)\Big], \\ \frac{d\sigma_2}{d\theta} &= \frac{2\sigma_2\sin 2\psi_0 - 4\sigma_1\psi_1\sin\Phi\left(\frac{d\psi_0}{d\theta} + 2\right)}{\cos 2\psi_0 - \sin\Phi}. \end{aligned}\right.$$

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{d\sigma_3}{d\theta} &= \frac{1}{\cos 2\psi_0 - \sin\Phi} \\ &\quad\times\Big[-2\sin\Phi(\sigma_1\psi_2 + \sigma_2\psi_1)\left(2\frac{d\psi_0}{d\theta} + 5\right) \\ &\qquad + 3\sigma_3\sin 2\psi_0 - 2\sin\Phi\psi_1\left(\psi_1\frac{d\sigma_1}{d\theta} + 2\sigma_1\frac{d\psi_1}{d\theta}\right)\Big]; \\ \frac{d\psi_2}{d\theta} &= \frac{1}{2\sigma_1\sin\Phi}\Big[-2\psi_1\sin\Phi\frac{d\sigma_2}{d\theta} - 2\sin\Phi\,\psi_2\frac{d\sigma_1}{d\theta} \\ &\qquad - 2\sigma_2\sin\Phi\frac{d\psi_1}{d\theta} + 4\sigma_1\psi_1^2\sin\Phi\frac{d\psi_0}{d\theta} \\ &\qquad - 2\sigma_3\sin\Phi\frac{d\psi_0}{d\theta} + 10\sigma_1\psi_1^2\sin\Phi - 5\sigma_3\sin\Phi\Big] \\ &\quad + \frac{1}{2\sin\Phi(\cos 2\psi_0 - \sin\Phi)} \\ &\quad\times\Big[-3\sigma_3(1 - \sin\Phi\cos 2\psi_0) + 2\psi_1\sin\Phi\sin 2\psi_0\left(\psi_1\frac{d\sigma_1}{d\theta} + 2\sigma_1\frac{d\psi_1}{d\theta}\right) \\ &\qquad + 2\sin\Phi\sin 2\psi_0(\sigma_1\psi_2 + \sigma_2\psi_1)\left(2\frac{d\psi_0}{d\theta} + 5\right)\Big]. \end{aligned}\right.$$

L'intégration numérique de ces systèmes nécessite l'étude préalable des singularités des solutions. Pour (3), on trouvera cette discussion en [3] et [4]; l'étude repose sur la méthode classique de Poincaré. On introduit à cet effet une variable auxiliaire t, définie par :

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{d\psi_0}{dt} &= \cos\theta - \sin\Phi\cos(2\psi_0 + \theta) - \sigma_1\cos^2\Phi - 2\sigma_1\sin\Phi(\cos 2\psi_0 - \sin\Phi), \\ \frac{d\sigma_1}{dt} &= 2\sigma_1\sin\Phi[\sigma_1\sin 2\psi_0 - \sin(2\psi_0 + \theta)], \\ \frac{d\theta}{dt} &= 2\sigma_1\sin\Phi(\cos 2\psi_0 - \sin\Phi) \end{aligned}\right.$$

dont les seconds membres sont développables en séries entières de Taylor au voisinage de tout système de valeurs ψ_0, θ, σ_1.

L'étude des singularités de (4) et (5) est plus délicate car les seconds membres de ces systèmes dépendent non seulement des fonctions

cherchées σ_2 et ψ_1 pour (3), σ_3 et ψ_2 pour (4) mais encore des fonctions σ_1 et ψ_0 pour (3), σ_2, σ_1, ψ_1, ψ_0 pour (4). Introduisons alors la variable auxiliaire t_1 définie par

$$(7)\quad \begin{cases} \dfrac{d\psi_1}{dt_1} = -\dfrac{d\sigma_1}{dt} 2\psi_1 \sin\Phi\,(\cos 2\psi_0 - \sin\Phi) \\ \qquad - 2\sigma_2 \dfrac{d\theta}{dt}(1 - \sin\Phi \cos 2\psi_0) - \dfrac{d\theta}{dt}\left(\dfrac{d\psi_0}{d\theta} + 2\right) \\ \qquad \times (2\sigma_2 \sin\Phi\,(\cos 2\psi_0 - \sin\Phi) - 4\sigma_1\psi_1 \sin\Phi \sin 2\psi_0), \\ \dfrac{d\sigma_2}{dt_1} = 2\sigma_1 \sin\Phi \left[2\sigma_2 \sin 2\psi_0 - 4\sigma_1\psi_1 \sin\Phi\left(\dfrac{d\psi_0}{d\theta} + 2\right)\right]\dfrac{d\theta}{dt}, \\ \dfrac{d\theta}{dt_1} = \left(\dfrac{d\theta}{dt}\right)^2. \end{cases}$$

Les valeurs initiales singulières de (4) vérifient les conditions

$$\frac{d\sigma_2}{dt_1} = \frac{d\psi_1}{dt_1} = \frac{d\theta}{dt} = 0, \qquad t = \varkappa\infty \qquad (\varkappa = \pm 1).$$

La discussion de ce système montre que les solutions de ce système sont : $\psi_0 = -\varkappa\mu$; $\theta = \alpha = \text{Cte}$, comme pour le premier ordre, . cf([4]).

Les conditions : $d\sigma_1/dt_1 = d\psi_1/dt_1 = 0$ sont vérifiées quels que soient σ_2 et ψ_1 quand $\psi_0 = -\varkappa\mu$ et $\theta = \alpha$.

Dans l'espace (σ_2, ψ_1, θ), les valeurs singulières appartiennent donc à un plan.

Pour étudier $\sigma_2(\theta)$ et $\psi_1(\theta)$ au voisinage d'un point singulier σ_{20}, ψ_{10}, α nous posons :

$$(8)\quad \begin{cases} \sigma_1 = \dfrac{\cos(\alpha + \varkappa\Phi)}{\cos\Phi} + h_1, \qquad \psi_0 = -\varkappa\mu + f_0, \\ \theta = \alpha + g, \qquad \sigma_2 = \sigma_{20} + h_2, \qquad \psi_1 = \psi_{10} + f_1, \end{cases}$$

où $|h_1|$, $|f_0|$, $|g|$, $|h_2|$, $|f_1|$ sont des infiniment petits. h_1 et f_0 sont définis en ([4]).

Deux cas sont alors à distinguer :

a. L'une au moins des quantités σ_{20} et ψ_{10} est $\neq 0$.

On montre qu'alors :

$$(9)\quad f_1(t) = -t\,[2\sigma_{20}\cos^2\Phi + 2\varkappa \sin\Phi \cos(\alpha + \varkappa\Phi)\,\psi_{10}] - \psi_{10}\,\text{Log}\left|t + \frac{C}{B}\right| + \text{Cte},$$

$f_1(t)$ n'est pas petit et il n'existe pas de point singulier à distance finie, l'origine exclue. Les courbes intégrales admettent une asymptote dont la direction est donnée par

$$(10)\quad \frac{\sigma_2}{\psi_1} \sim \frac{2\varkappa \sin\Phi \cos(\alpha + \varkappa\Phi)}{\cos^2\Phi}, \qquad \theta = \alpha;$$

b. $\sigma_{20} = \psi_{10} = 0$.

(7) ne peut plus être linéaire, les termes du premier ordre étant nuls. En considérant les termes du second ordre on trouve

$$f_1(t) = \frac{\mathrm{D}\exp(-8\kappa\sin\Phi\cos(\alpha+\kappa\Phi)\,t}{t+\dfrac{\mathrm{C}}{\mathrm{B}}},$$

$$h_2(t) = \frac{2\kappa\sin\Phi\cos(\alpha+\kappa\Phi)}{\cos^2\Phi}f_1(t),$$

où B, C, D sont des constantes.

Il existe un point singulier $\sigma_{20} = \psi_{20} = 0$, $\theta = \alpha$ et l'on montre que toutes les courbes intégrales admettent même tangente en ce point.

L'étude des points singuliers de (5) se poursuit d'une manière analogue; on aboutit aux résultats suivants :

a. ψ_{20} et $\sigma_{30} = 0$. Il n'existe pas de point singulier à distance finie (origine exceptée); il existe une direction asymptotique définie par

$$\frac{\sigma_3}{\psi_2} \sim \frac{2\kappa\sin\Phi\cos(\alpha+\kappa\Phi)}{\cos^2\Phi}, \qquad \theta = \alpha;$$

b. $\psi_{20} = \sigma_{30} = 0$. C'est un point singulier en lequel toutes les courbes intégrales admettent une même tangente.

Conclusion. — Ce qui précède montre que l'intégration numérique des systèmes (4) et (5) ne sera pas analogue à celle de (3). En particulier le passage de la singularité à l'origine ne pourra se faire pour (4) et (5) à partir des points singuliers à l'infini.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) J. KRAVTCHENKO et R. SIBILLE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2296.
(2) V. V. SOKOLOVSKI, *Statics of soil media*, Butterworths Scientific Publication, London 1960, p. 137 et suiv.
(3) H. RAVIZE, *Poussée des terres. Étude des équations de l'équilibre-limite*, Dunod, Paris, 1945.
(4) J. HEURTAUX, *Comptes-rendus*, 249, 1959, p. 2489.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides,
46, *avenue Félix-Viallet, Université de Grenoble.*

ASTROPHYSIQUE. — *Écoulement derrière l'onde de choc détachée devant la sphère de Strömgren.* Note (*) de M. **Moïz Rasiwala**, présentée par M. André Lallemand.

On étudie l'écoulement derrière l'onde de choc détachée devant la sphère de Strömgren considérée comme étant une sphère solide en mouvement au sein de la matière interstellaire. L'ionisation derrière le choc limite cette hypothèse aux nombres de Mach inférieurs à 20. On cite des exemples en faveur de cette hypothèse.

La sphère de Strömgren peut être considérée comme solide si l'écoulement est irrotationnel et incompressible ([1]). Animée d'un mouvement de translation uniforme et supersonique, elle produit une onde de choc incurvée. L'écoulement derrière celle-ci est rotationnel. C'est un écoulement mixte : subsonique près de l'axe et supersonique plus loin. Une ligne sonique sépare ces deux régions. Il n'existe pas de solution analytique donnant la forme de l'onde de choc, sa distance à l'obstacle sur l'axe et la localisation des lignes soniques en fonction du nombre de Mach et des paramètres physiques mais des solutions avec différentes approximations et des solutions numériques [([2]), ([3])]. Les résultats expérimentaux de Kendall ([4]) nous ont permis de calculer la forme de l'onde de choc, les relations de Rankine-Hugoniot les paramètres thermodynamiques derrière celle-ci. La méthode de Lin et Rubinov ([5]) permet alors de calculer les premières dérivées spatiales de ces paramètres le long d'une ligne de courant, à condition toutefois de connaître le rapport γ des chaleurs spécifiques. γ est souvent considéré comme constant bien que, lorsque la variation de température à travers l'onde de choc est grande, de nouveaux degrés de liberté soient excités dans les molécules du gaz. Dans l'air, la théorie et l'expérience s'accordent pour γ voisin de 1 [([6]), ([7])]. *A priori* on ignore si cette valeur convient pour le gaz interstellaire monoatomique. Afin de déterminer la valeur effective de γ nous comparons l'ordre de grandeur du temps t_a de relaxation adiabatique calculé à l'aide d'une valeur de γ égale à 1,4, c'est-à-dire intermédiaire entre 1,1 (gaz réel) et 1,67 (gaz parfait monoatomique), aux temps de relaxation dûs aux autres processus physiques, notamment au rayonnement des ions ([8]) — temps t_r — et à l'ionisation et à la recombinaison de l'hydrogène à travers l'onde de choc.

Les temps t_a et t_r sont du même ordre de grandeur, la valeur de γ égale à 1,4 est donc convenable.

Si l'hydrogène est ionisé derrière l'onde de choc, on ne peut plus distinguer la couche de choc de la sphère de Strömgren. Nous avons calculé

que le nombre de Mach minimal nécessaire pour ioniser entièrement l'hydrogène dans la couche de choc est de l'ordre de 20, les recombinaisons étant négligeables.

L'hypothèse de la sphère solide est donc limitée aux nombres de Mach inférieurs à 20.

Rapports avec l'observation. — Les vitesses radiales mesurées par rapport au Soleil seront notées : V_{II} pour la région H II, V_a pour l'étoile excitatrice et V_m pour la matière interstellaire.

V_{II} doit être identique à V_a si la région H II est une sphère solide. L'onde de choc devant la sphère H II ralentit la vitesse V_m. Donc une des composantes de V_m, qui est due à l'onde de choc, doit être liée au nombre de Mach d'écoulement du gaz interstellaire. V_a a deux composantes : l'une due à la rotation différentielle de la galaxie, commune à la région H II et à la matière interstellaire près de l'étoile, et l'autre qui est la composante radiale du mouvement particulier de l'étoile. Connaissant la distance de l'astre, on calcule, par rapport au Soleil, la partie V_{rd} de la vitesse radiale due à la rotation différentielle. La vitesse de la sphère de Strömgren est alors donnée par $V_a - V_{rd}$. La vitesse derrière l'onde de choc dépend de l'angle que le choc fait avec l'axe. Pour les nombres de Mach de l'ordre de 10, le rapport des vitesses à travers le choc varie entre 6 sur l'axe et 1 à l'infini ($\gamma = 1{,}4$). Un rapport de 4 nous servira d'ordre de grandeur.

Les exemples sont peu nombreux car, d'une part, les distances des astres sont connues dans peu de cas, d'autre part, les erreurs systématiques introduisent une dispersion dans les différentes valeurs de V_a et V_m; de plus, les régions H II sont souvent très étendues et contiennent plusieurs étoiles excitatrices. Nous nous limitons ici à trois cas : E 277 (*Ori Loop*), E 273 (NGC 2264) et E 229 (IC 405).

Discussion des résultats obtenus. — Dans les deux premiers cas, E 277 et E 273, les vitesses radiales V_{II} et V_a ont des valeurs voisines. La vitesse d'ensemble due à la rotation différentielle constitue seulement une petite partie de cette valeur. Les vitesses radiales V_m de la matière interstellaire peuvent être attribuées soit à la vitesse ralentie par l'onde de choc, soit à la vitesse de la rotation différentielle devant l'onde de choc. La vitesse ralentie par l'onde de choc est limitée à une couche de choc relativement mince par rapport à la quantité de matière interstellaire devant l'onde de choc. En effet, dans les mesures radios (colonne 13 du tableau) l'intensité de la composante ralentie est inférieure à l'intensité de la composante devant l'onde de choc.

Donc dans les deux cas E 277 *et* E 273 *les observations ne sont pas en contradiction avec l'hypothèse de la sphère solide.*

Nébuleuse ([9]).	V_{II} ([10]) (km/s).	étoile associée et coordonnées galactiques l^I et b^I de l'étoile [([9]), ([11])].	V_a ([12]) (km/s).	Distance de l'étoile en parsecs ([13]).	Composante de V_a due à la rotation différentielle (km/s).	Composante de V_a due au mouvement particulier de l'étoile (km/s).	Nombre de Mach de la sphère H II.	Rapport de vitesses à travers le choc.	V_m ralentie dans couche de choc (km/s).	V_m devant onde de choc (km/s).	V_m par raies d'absorbtion [([12]), ([14])].	Mesures radios ([15]). coordonnées du point de mesure.	Mesures radios ([15]). V_m (km/s).	Mesures radios ([15]). Intensité.
E 227 (*Ori Loop*)	+22,0	HD 37742 ζ *Ori* $l^I = 174°$ $b^I = -15°$	+18,1	400	+ 6,6	+11,5	10	4	+15,2	+ 6,6	+19,6	$l^I = 174°,7$ $b^I = -9°,9$	+ 6,6 +15,2	60 30
E 273 (NGC 2264)	+39,2	HD 47839 S *Mon* $l^I = 171°$ $b^I = +3°,8$	+33,2	1000	+15,4	+17,8	16	4	+28,6	+15,4	+15,2	$l^I = 170°,1$ $b^I = +4°,9$ $l^I = 168°,7$ $b^I = +2°,2$	+15,4 +28,6 +15,4 +28,6	45 40 65 55
E 229 (IC 405)	+19,3	HD 34078 AE *Aur* $l^I = 140°$ $b^I = -1°,01$	+59,1	670	− 2,2	+61,3	56	4	+43,8	− 2,2	+12,6; +15,0	$l^I = 140°,7$ $b^I = -2°,6$ $l^I = 140°,0$ $b^I = 0°$	− 2,2 +43,8 − 2,2 +43,8	75 0 90 0

Explications :

1. Dans le deuxième exemple une vingtaine d'étoiles sont associées à E 273. Nous avons choisi uniquement S *Mon* qui est la plus intense et la plus proche du point où V_{II} a été mesurée ([12]).

2. Nous avons calculé le nombre de Mach de la sphère H II pour une vitesse du son dans la région H I égale à 1,1 km/s.

3. Dans la dernière colonne nous avons donné les intensités des signaux radios (21 cm) pour les deux valeurs de vitesses dans les colonnes 10 et 11. L'échelle arbitraire d'intensité est fixée à 100 pour $l^I = 50°$, $b^I = 0°$ ([15]).

Dans le troisième exemple E 229, le nombre de Mach d'écoulement est égal à 56. Donc l'hypothèse de la sphère solide n'est plus valable. Dans ce cas, la région H II serait partiellement entraînée par l'étoile et sa vitesse radiale aurait une valeur comprise entre celle de l'étoile et celle due à la rotation différentielle. Les données du tableau sont en faveur de cette supposition. La composante de la vitesse ralentie a une intensité nulle dans les mesures radios.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) M. RASIWALA, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3291.

(2) Se reporter à la bibliographie donnée dans *Théorie des ondes de choc :* H. CABANNES, *Hand. Physik*, 9 (*Fluid Dynamics* III), Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1960.

(3) Se reporter à la bibliographie donnée dans : H. LOMAX et M. INOUYE, *N. A. S. A.*, Techn. Report R 204, 1964.

(4) J. M. KENDALL Jr, Jet Propulsion Laboratory, Californie, Progress Report No. 20-372, 1959.

(5) C. C. LIN et S. I. RUBINOV, *J. Math. Phys.*, 27, 1948, p. 105-129.

(6) P. R. GARABEDIAN et H. M. LIEBERSTEIN, 26th Annual Meeting of the Inst. Aero. Sci., janvier 1958.

(7) H. LOMAX et M. INOUYE, *N. A. S. A.*, Techn. Report R 204, 1964.

(8) M. J. SEATON, *Ann. Astrophys.*, 18, 1955, p. 188-205.

(9) S. SHARPLESS, *Ap. J.*, Suppl. Ser. 4, 1959, p. 257-280.

(10) G. COURTÈS, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 115-217.

(11) The National Geographic Society, Palomar Observatory Sky Atlas.

(12) R. E. WILSON, Carnegie Institute of Washington Publication, 601, 1953.

(13) A. BEČVÁR, *Atlas of the Heavens* II, Publishing House of the Czechoslovak Acad. of Sc., Praha, 1964; Sky Publ. Co., Cambridge, U. S. A., 1964.

(14) G. MÜNCH, *Ap. J.*, 125, 1957, p. 42-65.

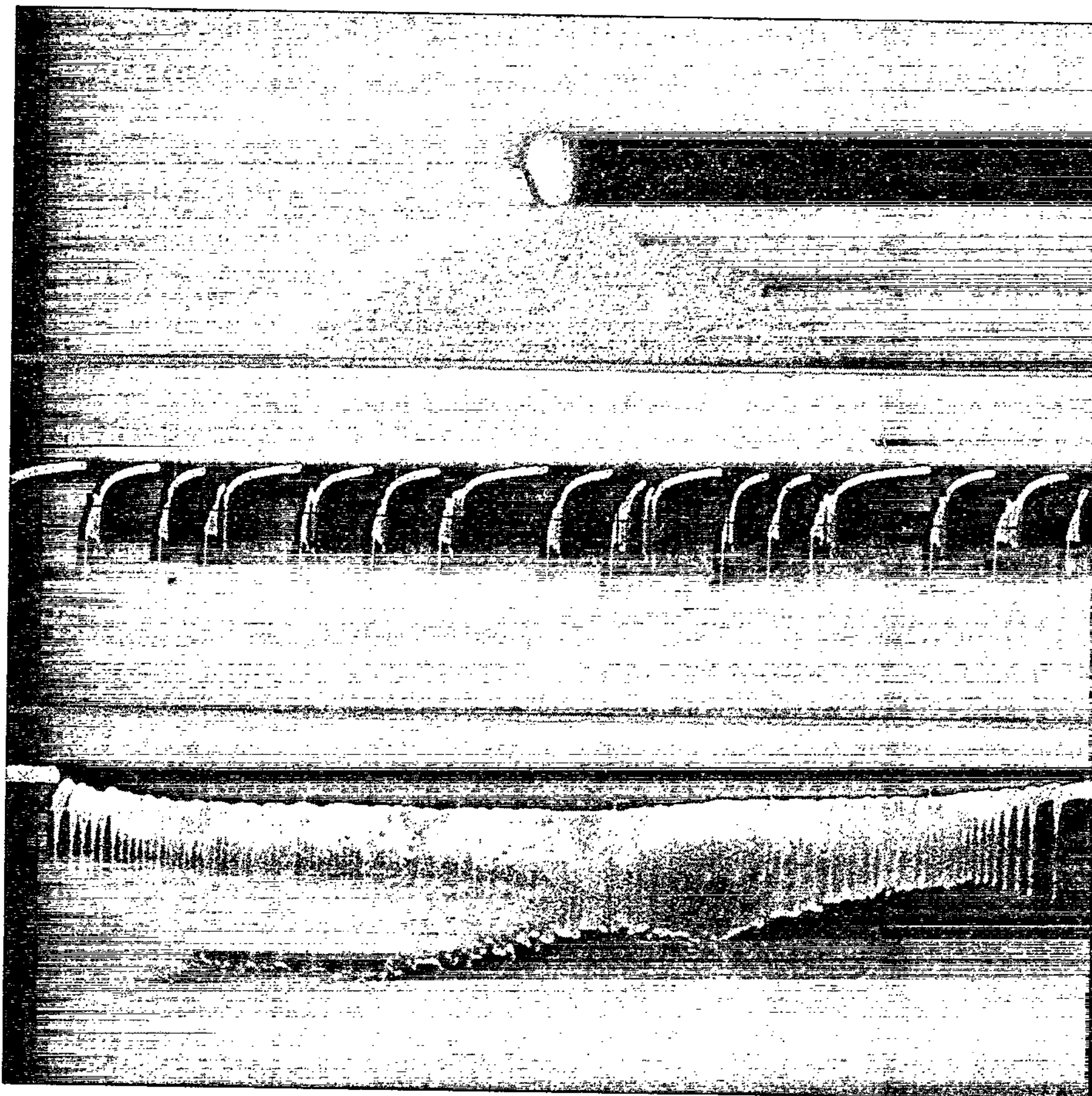
(15) C. A. MULLER et G. WESTERHOUT, *B. A. N.*, 13, 1957, p. 151-195.

(*Institut d'Astrophysique*, 98 *bis, boulevard Arago, Paris*, 14e.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Dégénérescence des ondes de Trichel à la surface de l'eau.* Note (*) de MM. **Lionel Boulet** et **Jean B. Jordan**, transmise par M. Louis Néel.

Une confusion existe concernant la nature des décharges qui sont émises à partir de la surface négative de l'eau. La présente Note met en évidence la dégénérescence des ondes de Trichel sous excitation à courant continu.

L'eau est un émetteur secondaire très pauvre. L'émission photoélectrique est limitée seulement au rayonnement de longueur d'onde inférieure



Les décharges à la surface d'une goutte d'eau :
dessus, photo à exposition longue;
milieu, les ondes à tension continue;
bas, les ondes de Trichel à tension alternative.

à 2100 Å et s'évalue à 1/400 de l'émission de CuO. Pour cette raison, on a nié l'existence des ondes de Trichel près de la surface de l'eau [1], en expliquant les oscillations par les aigrettes « streamers » rétrogrades provenant de fines gouttelettes émises par la pointe d'eau. D'autre part,

on a signalé (²) la similitude des impulsions émises par une pointe d'eau et par une pointe métallique.

Les études exécutées au Laboratoire de Haute Tension de l'Université Laval avec une goutte d'eau distillée, placée sur une électrode métallique, ont montré qu'après les vibrations initiales et la disparition de l'eau en excès on obtient le régime stable de la goutte pointue sans pulvérisation d'eau. Les décharges sont ordinairement limitées à un point de la goutte (*fig.*) mais, quelquefois, on a observé aussi un déplacement du point d'émission comme sur l'électrode métallique. Visuellement, les décharges ressemblent aux ondes de Trichel, mais, à l'examen, la forme du courant émis paraît plus complexe, car la crête de grande amplitude est suivie d'une oscillation de charge d'espace de période de l'ordre de plusieurs centaines de kilohertz, qui disparaît après 50 à 150 μs. Contrairement aux impulsions de Trichel qui ont facilement une période de répétition de quelques centaines de kilohertz, la répétition des impulsions près des gouttes d'eau ne dépasse pas quelques kilohertz sous une tension égale à 1,5 fois la tension de seuil de la décharge couronne. La distribution des intervalles entre les impulsions est essentiellement aléatoire.

Le phénomène change quand l'excitation à courant continu est remplacée par une tension alternative. Les impulsions ont une allure très voisine de celle des ondes de Trichel (*fig.*, *en bas*), mais certaines anomalies existent toujours comme la diminution d'amplitude des décharges en fonction du temps pendant la demi-période négative.

Les résultats expérimentaux montrent que :

1. Les impulsions de Trichel ne peuvent pas se développer près de gouttes d'eau portées à un potentiel négatif à cause du manque d'électrons libres dans la région de haute valeur du champ. Dans ces conditions, la répétition des impulsions est aléatoire et dépend de l'intensité du rayonnement ambiant.

2. Processus σ : A la pression atmosphérique et pour une excitation à tension alternative de 60 Hz, l'effet de la charge d'espace peut être considéré comme suffisant pour rétablir les ondes de Trichel en l'absence d'émission secondaire d'électrode.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(¹) L. B. Loeb, *Electrical Coronas*, University of California Press, 1965.

(²) M. Pauthenier, L. Demon et G. Duhaut, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1431.

(*Département du Génie électrique,*
Université Laval, Québec
et Conseil National des Recherches du Canada.)

SPECTROGRAPHIE. — *Remarques sur la température des fils explosés.* Note (*) de M. **Claude Triché**, présentée par M. Paul Pascal.

En partant d'une formule établie par Scherrer, nous avons montré que la température d'un fil explosé rayonnant comme un corps noir dépend de la puissance moyenne rayonnée par atome P/N_0 ou du rapport $I^2/N_0 N$ (I, intensité du courant; N et N_0 étant respectivement la concentration électronique et le nombre d'atomes du plasma émettant le rayonnement) :

$$T = k\left(\frac{P}{N_0}\right)^{\frac{1}{4}}, \qquad T = k'\left(\frac{I^2}{N_0 N}\right)^{\frac{1}{4}}.$$

Scherrer ([1]) a indiqué une méthode pour calculer la température T d'un fil explosé. Il suppose qu'à un moment donné le « fil explosant est un corps noir ». En désignant par A la surface rayonnante du fil, il écrit qu'au moment de l'explosion la puissance électrique P fournie est égale à la puissance rayonnée

$$P = \sigma A T^4 \qquad (\sigma, \text{ constante de Stephan-Bolzmann})$$

ou

$$T = \left(\frac{P}{\sigma A}\right)^{\frac{1}{4}}.$$

D'autre part, d'après Chace et Levine ([2]) « l'effet de peau contrôle l'opération », c'est-à-dire que le fil se vaporise superficiellement avant que le centre soit chauffé. On peut alors admettre que le nombre d'atomes N_0 émettant le rayonnement est proportionnel à la surface rayonnante du fil, la formule de Scherrer peut s'écrire

$$T = k_1\left(\frac{P}{\sigma N_0}\right)^{\frac{1}{4}} = k\left(\frac{P}{N_0}\right)^{\frac{1}{4}}.$$

On en conclut que la température est d'autant plus élevée que la puissance moyenne rayonnée par atome P/N_0 est plus grande.

D'autre part, Dennen et Wilson ([3]) remplacent dans la formule de Scherrer P par RI^2, R étant la résistance et I l'intensité.

$$T = \left(\frac{RI^2}{\sigma A}\right)^{\frac{1}{4}}.$$

Par suite de l'effet de peau, le courant est en grande partie transporté dans la région périphérique du conducteur [([4]), ([5])] et l'on admet dans ce cas [([6]), ([7])] que la conductibilité est principalement assurée par les électrons du plasma. On peut supposer que la conductibilité est sensiblement proportionnelle à la concentration électronique N. La relation (1) devient

$$T = k'\left(\frac{I^2}{N_0 N}\right)^{\frac{1}{4}}.$$

Conclusion. — Dans le cas où un fil explosé rayonne comme un corps noir, la température croît comme la puissance un quart de la puissance moyenne rayonnée par atome P/N_0 ou du rapport I^2/N_0N.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été obtenus à partir de résultats expérimentaux sur les spectres atomiques ([8]) où la température dépend également de P/N_0 et de I^2/N_0N.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) V. E. Scherrer, *Exploding Wires*, édité par W. G. Chace et H. K. Moore, Plenum Press Inc., New-York, U. S. A., 1959, p. 118.

([2]) W. G. Chace et M. A. Levine, *Exploding Wires*, édité par W. G. Chace et H. K. Moore, Plenum Press Inc., New York, U. S. A., vol. II, 1962, p. 1.

([3]) R. S. Dennen et L. N. Wilson, *Exploding Wires*, 1962, p. 145.

([4]) R. C. Maninger, *Exploding Wires*, 1959, p. 156.

([5]) R. C. Geldmacher, *Exploding Wires*, 1962, p. 15.

([6]) F. H. Webb Jr., H. H. Hilton, P. H. Levine et A. V. Tollestrup, *Exploding Wires*, 1962, p. 69.

([7]) P. H. Levine, A. V. Tollestrup et F. H. Webb Jr., *Proceedings of the fith International Conference on Ionization Phenomena in Gases*, édité par H. Maecker North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Pays-Bas, vol. II, 1962, p. 2034.

([8]) H. Triché et Cl. Triché, *Comptes rendus*, 258, 1954, p. 512.

(*Centre de Spectrographie, Nouvelle Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse*
et *Institut du Génie chimique,*
chemin de la Loge, Empalot, Toulouse, Haute-Garonne.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Mesure de la polarisation de la phosphorescence de quelques diazines en solution vitreuse à 77°K et interprétation des résultats à partir de l'interaction spin-orbite.* Note (*) de M. **Pierre Loustauneau**, transmise par M. Auguste Rousset.

Pour les trois diazines (pyrazine, pyrimidine, quinoxaline) en solution vitreuse à 77°K, on a mesuré la variation, avec la longueur d'onde excitatrice, du degré de polarisation de la phosphorescence (transition triplet-singulet). A partir d'une détermination correcte de l'origine du niveau triplet le plus bas et des règles de sélection du couplage spin-orbite, on interprète les résultats expérimentaux.

L'étude de l'absorption ultraviolette des diazines montre que le niveau singulet le plus bas est d'origine $n \rightarrow \pi^*$. Dans le cas des trois diazines isoélectroniques du benzène (pyrazine, pyrimidine, pyridazine), on admettait généralement que le niveau triplet le plus bas était également d'origine $n \rightarrow \pi^*$ [1]. L'analyse des spectres de luminescence nous a montré que, s'il en est bien ainsi pour la pyrazine, au contraire dans le cas de la pyrimidine le triplet le plus bas est d'origine $\pi \rightarrow \pi^*$ [2]. Nous n'avons pu conclure au sujet de la pyridazine qui ne présente pas de luminescence en solution rigide dans les hydrocarbures saturés. Dans le cas de la quinoxaline, enfin, le triplet émetteur est de nature $\pi \rightarrow \pi^*$. Nos mesures du degré de polarisation se rapportent à l'émission triplet-singulet des diazines en solution étendue et vitrifiée à 77°K. Le solvant vitreux est un mélange de *n*-pentane et de méthylcyclohexane en proportions 5 : 2 en volume. Comme le moment de transition de la phosphorescence est lié à la nature du triplet le plus bas, toute interprétation des mesures de polarisation devra tenir compte des attributions $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$ que nous avons rappelées ci-dessus.

Pyrazine. — *Résultats expérimentaux.* — Avec la bande de phosphorescence la plus intense située en 372 mμ nous avons trouvé pour le degré de polarisation la valeur sensiblement constante $P = -0{,}20 \pm 0{,}05$ quelle que soit la longueur d'onde excitatrice de l'intervalle 240-330 mμ.

Interprétation. — Dans l'hypothèse de deux oscillateurs d'absorption et d'émission rectilignes et rectangulaires, la théorie prévoit la valeur $P = -0{,}33$. Par analogie, notre résultat expérimental signifie que le moment de la transition triplet-singulet a sa composante de plus forte amplitude perpendiculaire aux oscillateurs d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$.

Krishna et Goodman ont montré que l'intensité de la phosphorescence des diazines, dont le triplet le plus bas est d'origine $n \rightarrow \pi^*$, dépend de la perturbation de cet état par des niveaux singulets d'origine $\pi \rightarrow \pi^*$ [3].

Dans le cas de la pyrazine, l'expérience montre que le moment de la transition $n \rightarrow \pi^*$ en absorption est perpendiculaire au plan de la molécule [4]. Avec notre choix des axes de référence (*fig.* 1) le niveau singulet atteint appartient donc à la représentation B_{2u} dans le groupe de

symétrie D_{2h}. Le triplet le plus bas a la même symétrie orbitale. On le notera $^3B_{2u}(n, \pi^*)$. Les perturbations les plus importantes de l'état triplet ([5]) et de l'état fondamental introduisent respectivement les transitions $^1B_{1u} \rightarrow {}^1A_g$ et $^3B_{2u} \rightarrow {}^3B_{3g}$ polarisées suivant Oz. L'interaction, plus faible, de l'état triplet avec les états $^1B_{3u}$ se traduit par un écart du degré de polarisation à la valeur (— 0,33) lorsqu'on excite par la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ dont l'oscillateur est parallèle à Ox.

Quinoxaline. — *Résultats expérimentaux.* — La bande la plus intense du spectre de phosphorescence a son maximum en 500 mμ. Son degré de polarisation varie de $P = -0,25 \pm 0,05$ à $P = +0,20 \pm 0,05$ lorsque la longueur d'onde excitatrice passe de 280 à 360 mμ. On obtient la valeur (— 0,25) lorsqu'on excite par les radiations de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$. On en déduit, en première approximation, que le moment de transition de la phosphorescence est perpendiculaire à l'oscillateur d'absor-

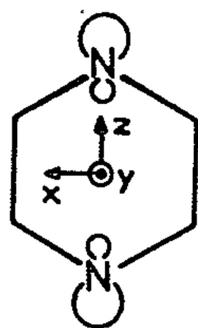


Fig. 1.

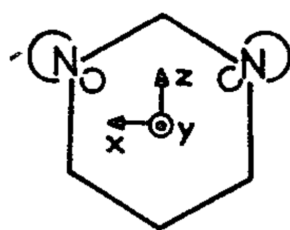


Fig. 2.

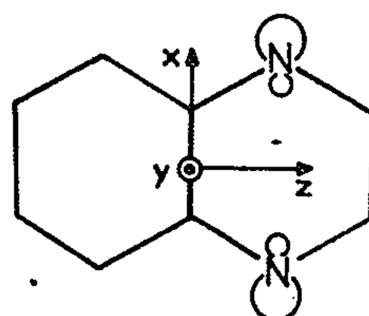


Fig. 3.

ption $\pi \rightarrow \pi^*$. La valeur (+ 0,20) s'obtient en excitant par les radiations de la bande $n \rightarrow \pi^*$.

Interprétation. — *a. Perturbation de l'état triplet.* — L'état triplet le plus bas de la quinoxaline est d'origine $\pi \rightarrow \pi^*$ et a la symétrie orbitale B_1 parce qu'il est l'analogue du triplet associé à la bande ^1L_a (notation de Platt) dans le naphtalène (*fig.* 3). Nous le notons $^3B_1(\pi, \pi^*)$. A partir des propriétés de symétrie des éléments de matrice du couplage spin-orbite, on montre que l'état triplet de la quinoxaline est essentiellement perturbé par les niveaux singulets (n, π^*) de symétrie B_2 qui introduisent le moment de la transition $^1B_2 \rightarrow {}^1A_1$ parallèle à l'axe Oy. Une perturbation vraisemblablement plus faible que la précédente parce que correspondant à un moindre recouvrement des orbitales n et π^* peut provenir des niveaux singulets A_1. Le moment de la transition $^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ qui lui est associée est parallèle à l'axe Oz.

b. Perturbation de l'état fondamental. — Cette perturbation provient essentiellement de niveaux triplets de symétrie orbitale A_2. La transition $^3B_1 \rightarrow {}^3A_2$ correspondante a un moment dirigé suivant l'axe Oy. Les autres perturbations peuvent être négligées en première approximation.

En résumé, le moment de la transition triplet-singulet de la quinoxaline est formé de deux composantes parallèles à l'axe Oy et d'une compo-

sante, d'amplitude vraisemblablement plus faible, parallèle à l'axe Oz. Chacune de ces composantes est perpendiculaire à l'axe Ox qui porte l'oscillateur d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ qui correspond à la bande ^1L_a du naphtalène. En effet, la valeur expérimentale du degré de polarisation (— 0,25) trouvée dans ces conditions est voisine de la valeur théorique (— 0,33).

Si l'on admet que l'oscillateur d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ dans la quinoxaline est perpendiculaire au plan moléculaire comme c'est le cas pour les diazines isoélectroniques du benzène, on doit prévoir une valeur du degré de polarisation voisine de + 0,50 lorsqu'on excite par la première bande $n \rightarrow \pi^*$. Tout écart à cette valeur qui dépasse l'incertitude expérimentale doit s'interpréter comme l'effet dépolarisant de la composante parallèle à Oz du moment de la transition de phosphorescence. C'est effectivement ce que nous déduisons de la valeur expérimentale $P = +0,20 \pm 0,05$ obtenue dans ces conditions.

c. Interaction vibronique dans la quinoxaline. — Lorsqu'on prend pour longueur d'onde excitatrice celle du maximum de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$, on observe des variations périodiques du degré de polarisation le long du spectre de phosphorescence de la quinoxaline. Nous n'avons pas observé de phénomène analogue pour les autres diazines étudiées. On trouve la valeur $P = -0,25 \pm 0,05$ pour les bandes qui appartiennent à la progression $\nu\ (\text{cm}^{-1}) = \nu_0 - 1405\,n$ (où $\nu_0 = 21\,400\ \text{cm}^{-1}$ et n, nombre entier) et la valeur $P = -0,10 \pm 0,05$ pour les bandes de plus faible intensité qui se classent dans la séquence $\nu = \nu_0 - (608 + 1370\,n)$.

L'interaction des vibrations totalement symétriques 1405 et 1370 cm^{-1} avec les niveaux perturbateurs de l'état triplet et de l'état fondamental ne modifie pas les résultats qu'on a déduits de la seule symétrie de ces niveaux. Au contraire, le produit direct de la symétrie de la vibration 608 cm^{-1} par la symétrie des états électroniques doit faire apparaître une composante du moment de transition parallèle à l'axe Ox pour expliquer la dépolarisation des bandes de la séquence $\nu = \nu_0 - (608 + 1370\,n)$. On aboutit à la conclusion que la vibration 608 cm^{-1} appartient à la représentation de symétrie a_2 dans le groupe C_{2v}.

PYRIMIDINE. — *Résultats expérimentaux.* — Dans l'intervalle d'excitation compris entre 250 et 340 mμ, on trouve la valeur constante $P = -0,05$ pour la bande de phosphorescence la plus intense située en 390 mμ. Ce résultat doit être rapproché de celui obtenu pour le benzène [6].

Interprétation. — L'état triplet le plus bas de la pyrimidine est d'origine $\pi \rightarrow \pi^*$ et a la symétrie orbitale A_1 [7] (*fig.* 2). Nous le notons $^3A_1(\pi, \pi^*)$. La méthode qualitative de recherche des niveaux perturbateurs doit tenir compte de ce que l'orbitale non liante est un hybride qui, outre la partie s invariante dans toute opération de symétrie, possède, dans le plan moléculaire, une partie p susceptible de donner un recouvrement important avec les orbitales moléculaires π^* tant par la rotation R_x

autour de l'axe Ox que par la rotation R_z autour de l'axe Oz. Les perturbations de l'état triplet et de l'état fondamental introduisent les moments des transitions $B_2 \rightarrow A_1$ et $B_1 \rightarrow A_1$ respectivement parallèles aux axes Oy et Ox. La phosphorescence doit apparaître partiellement dépolarisée tant lorsqu'on excite par la bande $n \rightarrow \pi^*$ qui correspond à un oscillateur d'absorption parallèle à l'axe Oy que lorsqu'on excite par la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ dont l'oscillateur est parallèle à l'axe Ox.

En outre, dans le cas de la pyrimidine, le raisonnement précédent uniquement fondé sur la symétrie formelle C_{2v} de la molécule, ne peut représenter que partiellement les phénomènes observés. Il faut tenir compte également de l'effet inductif des atomes d'azote. Cet effet augmente la charge électrique en position méta ([8]) de sorte que le nuage électronique va tendre vers la symétrie ternaire pour laquelle le degré de polarisation de la luminescence ne peut excéder la valeur 1/7 ([9]).

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) M. KASHA, *Paths of Molecular Excitation, Radiation Research*, Suppl. n° 2, 1960, p. 264-265.

([2]) P. LOUSTAUNEAU, G. NOUCHI et A. ROUSSET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2928.

([3]) V. G. KRISHNA et L. GOODMAN, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2217.

([4]) K. K. INNES, J. A. MERRITT, W. C. TISCHNER et S. G. TILFORD, *Nature*, 187, 1960, p. 500.

([5]) J. W. SIDMAN, *J. Mol. Spectr.*, 2, 1958, p. 333.

([6]) P. G. RUSSELL et A. C. ALBRECHT, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 2536.

([7]) W. WOZNICKI, J. DOLEWSKI, K. JANKOWSKI J. KARWOWSKI et S. KWIATKOWSKI, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 12, n° 10, 1964, p. 655.

([8]) B. et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Interscience Publishers, 1963, p. 811.

([9]) P. P. FEOFILOV, *The Physical basis of polarized emission*, Consultants Bureau, New York, 1961, p. 132-133.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

EFFET RAMAN. — *Données expérimentales sur le spectre Raman inversé ordinaire (en absorption anti-Stokes), et sur le spectre Raman inversé stimulé (en absorption Stokes), obtenus dans quelques liquides organiques.* Note (*) de MM. **Serge Dumartin, Boris Oksengorn** et **Boris Vodar**, présentée par M. Alfred Kastler.

On montre qu'en utilisant le faisceau de lumière donné par un laser déclenché, accompagné d'un continu engendré dans un gaz comprimé par la focalisation de cette lumière laser, on obtient :

1° le spectre Raman inversé ordinaire (en absorption anti-Stokes), si l'intensité laser est en dessous du seuil pour l'émission stimulée;

2° un nouveau type d'absorption Raman (du côté Stokes) appelé spectre Raman inversé stimulé, dont l'apparition correspond à un seuil d'énergie du même ordre que celui de l'émission stimulée.

Jones et Stoïcheff ([1]) ont observé les premiers le phénomène d'absorption induite durant le processus de diffusion aux fréquences optiques; ils ont obtenu, en absorption, la fréquence Raman la plus intense, pour un certain nombre de liquides organiques, du côté des fréquences anti-Stokes. Ces auteurs ont proposé de donner à ce phénomène, qui est l'inverse de celui de l'émission Raman stimulée, le nom de « spectre Raman inversé » suggéré par Kastler ([2]) pour désigner le spectre Raman obtenu en absorption lorsqu'on utilise comme source un spectre continu possédant une bande d'absorption intense et étroite.

Cette absorption induite, que nous appellerons « spectre Raman inversé ordinaire « ne possède pas de seuil d'énergie pour son apparition, tandis qu'en émission stimulée on sait que l'onde engendrée à la fréquence Raman ne peut s'amplifier que lorsque la densité d'énergie du faisceau incident devient très grande et dépasse un certain seuil, qui dépend du corps considéré [([3]), ([4]), ([5])].

Pour obtenir le spectre Raman complet, en absorption, il est nécessaire que la lumière du laser soit accompagnée d'un véritable spectre continu. C'est pourquoi nous avons essayé d'obtenir les spectres Raman inversés en utilisant le spectre continu que nous avions observé précédemment dans divers gaz comprimés sous l'effet d'un impact laser ([6]). En effet, cette émission s'étend sur une région spectrale très large; elle est pratiquement synchronisée avec le faisceau laser qui l'engendre ([7]), et son intensité est assez grande pour qu'il y ait une possibilité d'obtenir une absorption induite décelable.

Le montage utilisé est le suivant (*fig.* 1 *a*) : le faisceau de lumière donné par un laser déclenché, à rubis, de puissance nominale 10 MW, est focalisé dans une première cuve haute pression contenant du krypton sous une pression de 10 kg/cm²; la lumière émergente est refocalisée dans une dernière cuve identique à la première et contenant la même quantité de krypton. Ainsi, le spectre continu est intense, et le faisceau laser est

suffisamment affaibli, pour que la densité d'énergie des photons laser soit en dessous du seuil d'émission stimulée du corps à étudier. Enfin, tout le faisceau de lumière sortant de la deuxième cuve est focalisé dans la cuve contenant le liquide étudié, puis envoyé sur la fente d'un spectrographe Huet, à double prisme, dont la dispersion est de l'ordre de 200 cm^{-1}/mm vers 7 000 Å.

Lorsque l'intensité du faisceau laser est assez loin du seuil d'énergie pour l'émission stimulée, nous avons pu observer quelques fréquences Raman en *absorption du côté anti-Stokes*. Ainsi, avec une cuve de longueur égale à 5 cm, nous avons trouvé dans le chloroforme (*fig.* 2 *a*) les fréquences fondamentales ν_2 et ν_4, ainsi qu'une combinaison des fréquences fondamentales $\nu_3 + \nu_5 + \nu_6$.

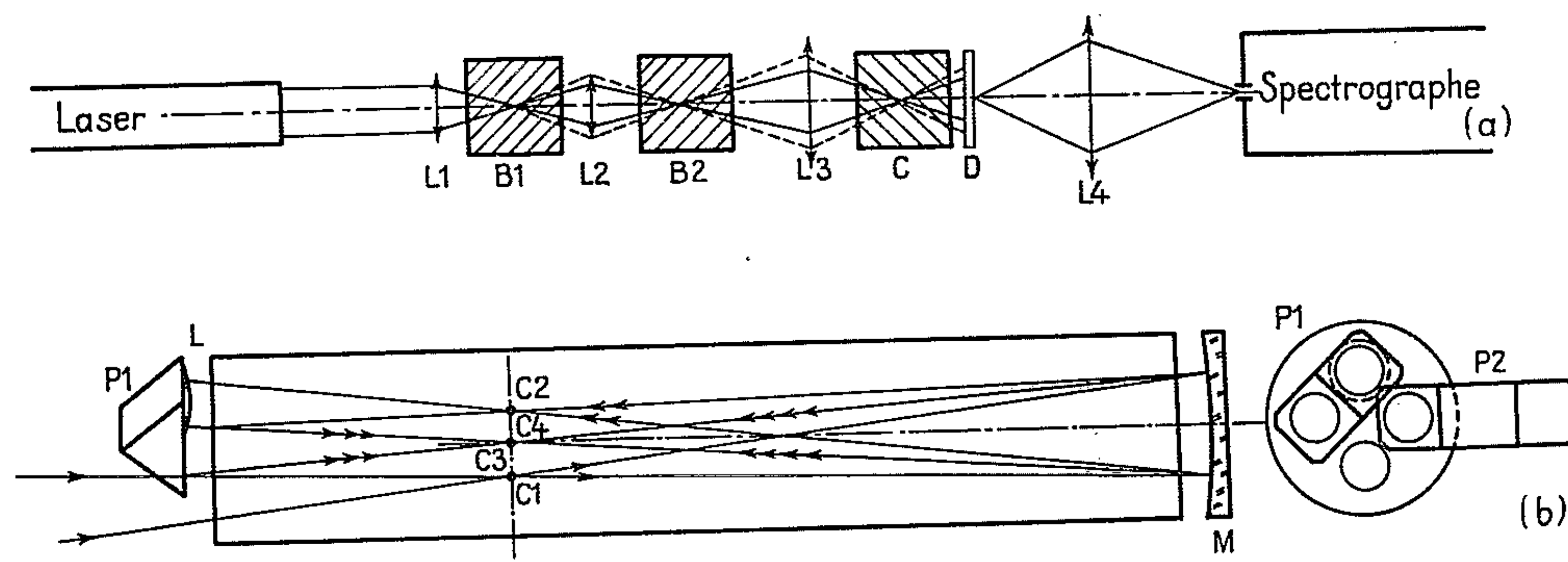


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

(*a*) L, lentilles; B_1, B_2, cuves haute pression avec krypton sous 10 atm; C, liquide étudié.
(*b*) Cuve à quatre passages; P_1, P_2, prismes à réflexion totale; M, miroir sphérique métallisé; C, points de focalisation.

Avec le benzène nous avons observé la fréquence ν_7 (*fig.* 2 *b*) normalement interdite en Raman, mais rendue permise à cause de la valeur très élevée du champ électrique laser. Pour les autres raies Raman, dont la largeur est très petite, nous n'avons pu obtenir de résultats très probants à cause de la faible dispersion de notre spectrographe.

Quand l'intensité de la lumière laser est telle qu'on se trouve très près du seuil d'énergie pour l'émission stimulée, nous avons observé un nouveau type d'*absorption du côté des fréquences Stokes*. Cette absorption est très intense et la largeur de la raie varie avec le corps étudié, mais elle est toujours beaucoup plus grande que la largeur de la raie Raman ordinaire en lumière incohérente. Dans le cas du benzène et avec une cuve de 5 cm de longueur nous avons obtenu cette absorption Stokes sur la fréquence 992 cm^{-1} fréquence, qui apparaît également en émission stimulée (*fig.* 2 *c*). Nous avons pu mettre en évidence le fait que le seuil d'énergie pour l'apparition de cette absorption est pratiquement le même que celui pour l'émission stimulée : la figure 2 *d* montre que du côté Stokes,

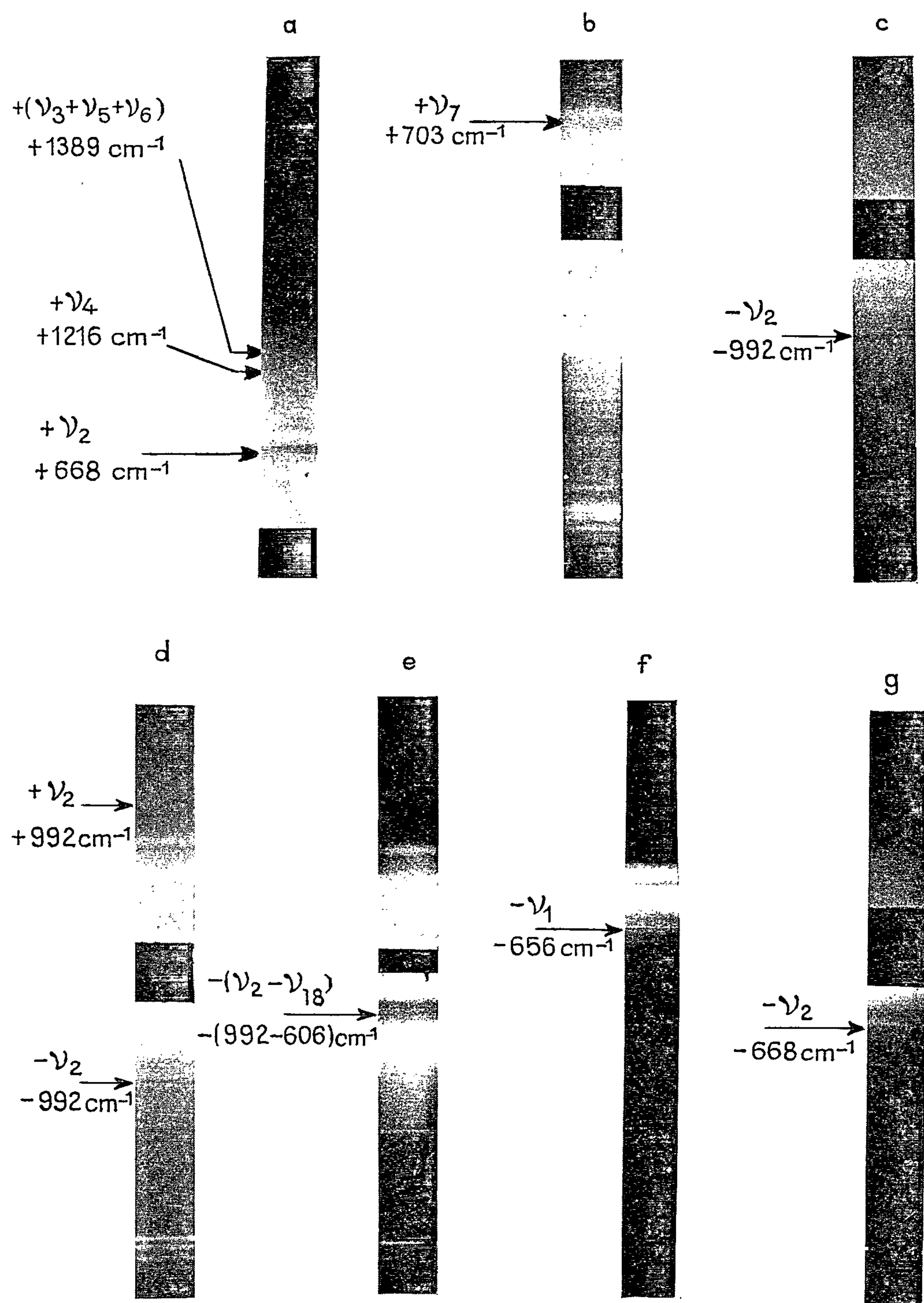


Fig. 2. — Spectres Raman obtenus (positifs, bandes d'absorption en noir).

(*a*) dans le chloroforme, absorption anti-Stokes; (*b*) dans le benzène, absorption anti-Stokes; (*c*) dans le benzène, absorption Stokes (avec légère émission); (*d*) dans le benzène, absorption Stokes et émission anti-Stokes; (*e*) dans le benzène, absorption Stokes à 992-606 cm^{-1}; (*f*) dans le sulfure de carbone, absorption Stokes; (*g*) dans le chloroforme, absorption Stokes.

on a la raie 992 cm^{-1} en absorption, tandis que, du côté anti-Stokes, cette même raie est en émission.

En outre, avec le benzène et une cuve de 50 cm de longueur à quatre passages et focalisations (montage décrit sur la figure 1 *b*) nous avons observé, toujours du côté Stokes, une forte absorption pour une fréquence qui est égale à la différence des fréquences fondamentales 992 et 606 cm^{-1} (*fig.* 2 *e*).

Nous avons pu mettre en évidence le même type d'absorption dans le cas du sulfure de carbone; nous avons observé du côté Stokes, une fine raie d'absorption à la fréquence 656 cm^{-1} qui est celle qui apparaît en émission stimulée (*fig.* 2 *f*).

Enfin, nous n'avons obtenu la raie d'absorption Stokes du chloroforme (*fig.* 2 *g*) qu'avec la cuve de 50 cm, et quatre passages et focalisations, probablement nécessaires à cause du seuil d'énergie très élevé pour l'émission qui est celui du chloroforme.

D'après ses caractéristiques décrites plus haut, ce type d'absorption doit correspondre très probablement à un phénomène d'absorption Raman stimulée, qu'on pourrait peut-être nommer « Spectre Raman inversé stimulé ».

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) W. J. Jones et B. P. Stoïcheff, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 657.
(2) A. Kastler, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 72.
(3) R. W. Hellwarth, *J. Appl. Opt.*, 2, 1963, p. 847; *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 1850.
(4) E. Garmire, F. Pandarese et C. H. Townes, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 160.
(5) P. D. Maker et R. W. Terhune, *Phys. Rev.*, 137, 1965, p. A 801.
(6) S. Dumartin, B. Oksengorn et B. Vodar, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4589.
(7) C. Breton, M. Capet, V. Chalmeton, D. N. Quang et R. Papoular, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5731.

(*Laboratoire des Hautes Pressions,*
C. N. R. S., 1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Étude expérimentale du plasma créé par focalisation d'un faisceau laser dans l'air.* Note (*) de MM. **Francis Floux** et **Pierre Veyrie**, transmise par M. Francis Perrin.

Le plasma créé par la focalisation du faisceau d'un laser déclenché, se modifie très rapidement au cours des 60 premières nanosecondes. On compare les enregistrements cinématographiques à l'évolution de l'absorption de l'énergie lumineuse.

Un groupe de chercheurs a déjà signalé la formation d'une onde de détonation lors du claquage des gaz sous l'action du faisceau focalisé d'un laser déclenché [1]. Le but de cette Note est l'étude des dimensions du plasma créé dans l'air ($p = 760$ mm de mercure, $T \simeq 300°K$). On s'intéressera surtout aux 120 premières nanosecondes.

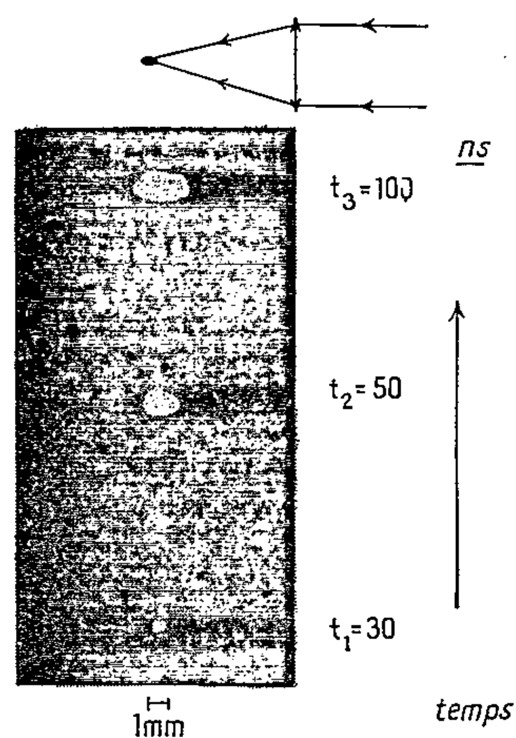


Fig. 1.

Dispositif expérimental. — Le laser utilisé donne une énergie de 0,8 J délivrés en 35 ns (mesurés à mi-hauteur). Le faisceau concentré au moyen d'une lentille de distance focale 5 cm, permettrait d'atteindre au foyer un éclairement voisin de 3.10^{11} W/cm^2 s'il n'y avait pas claquage. Lors de ce phénomène 0,4 J sont absorbés par le plasma.

Les photographies du phénomène sont obtenues avec une caméra électronique équipée d'un tiroir à fente ou d'un tiroir à images intégrales. Cette caméra est déclenchée par le faisceau lumineux à l'aide d'une photodiode suivie d'un amplificateur. Afin de compenser le retard de 60 ns, introduit par le système de déclenchement et la caméra, l'image du plasma est envoyée à travers une ligne à retard optique d'une longueur voisine de 20 m, avant d'être reformée sur la photocathode du convertisseur d'images.

Résultats expérimentaux. — La figure 1 représente la boule de plasma prise à trois instants différents avec un même temps de pose de 10 ns. L'instant zéro est déterminé par le début de l'impulsion lumineuse et le faisceau est dirigé vers la gauche des clichés.

Sur la figure 2 nous avons porté :

— d'une part les intensités lumineuses relevées avant et après le dispositif de focalisation, soient PL_1 et PL_2;

— d'autre part les dimensions du plasma L et l en fonction du temps.

Comme le montrent ces courbes, il y a deux phases bien distinctes dans l'évolution du plasma.

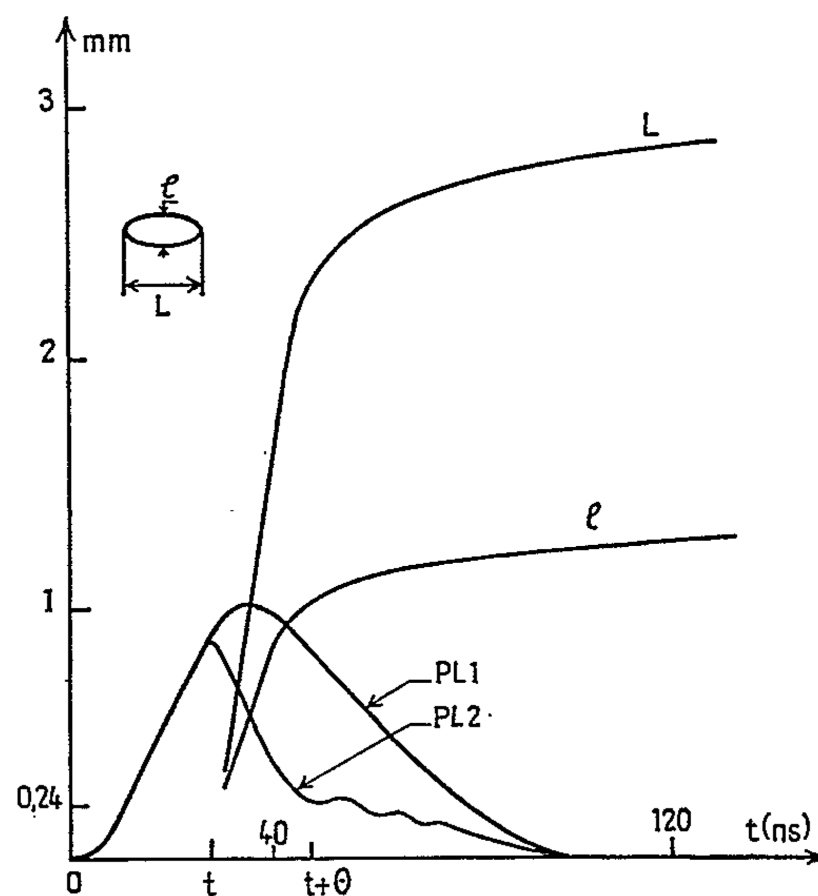


Fig. 2.

A. La phase initiale s'étend depuis l'instant t où il y a création du plasma jusqu'à l'instant $t + \theta$. Les instants correspondent respectivement :

a. A la cassure dans l'absorption de l'énergie lumineuse représentée sur la courbe PL_2.

b. Au changement brutal de la pente des courbes L et l.

Remarque. — Le seuil de claquage de l'air, voisin de 5.10^{10} W/cm^2 dans les conditions de notre expérience, se trouve atteint un peu avant la concentration maximale du faisceau. Le calcul du diamètre de ce dernier donne 0,24 mm qu'on comparera à la valeur 0,3 mm obtenue sur le premier cliché de la figure 1.

Les vitesses d'expansion, axiale V_L et radiale V_l, données par les courbes sont respectivement

$$V_L \simeq 1,4.10^7 \text{cm/s} \quad \text{et} \quad V_l \simeq 4.10^6 \text{cm/s},$$

nous verrons que l'interprétation théorique [3] permet de les retrouver.

La figure 3 reproduit l'image obtenue à la caméra équipée d'un tiroir à fente et met en évidence le déplacement axial du plasma.

Pendant les 15 à 20 ns qui séparent les instants t et $t + \theta$, le plasma se déplace vers la lentille de focalisation. Les vitesses V_{L1} et V_{L2} des fronts avant et arrière sont respectivement :

$$V_{L1} \simeq 1{,}5.10^7 \text{ cm/s},$$
$$V_{L2} \simeq 5.10^6 \text{ cm/s}.$$

L'interprétation théorique ([3]) attribue ces mouvements à l'existence d'une onde de détonation se déplaçant du côté où l'énergie lumineuse est absorbée.

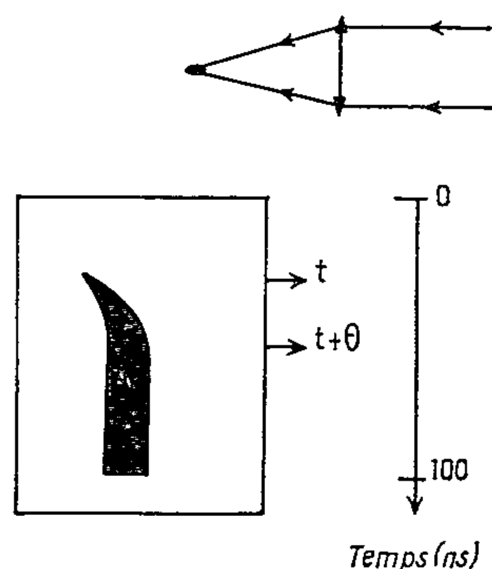


Fig. 3.

B. La seconde phase dans l'expansion du plasma commence à l'instant $t + \theta$ pour durer quelques 7 à 8 μs. Dans cette phase, les dimensions de ce dernier restent sensiblement constantes; nous sommes en présence d'un plasma en cours de refroidissement entouré d'un gaz froid.

Conclusion. — Les deux phases très distinctes, mises en évidence ci-dessus, montrent que le processus d'évolution du plasma est étroitement lié à l'absorption de l'énergie lumineuse au cours du claquage. Il en est de même en ce qui concerne la température de la boule qui, dans notre expérience, a été évaluée à 10^6 °K ([3]).

Nota. — MM. de Metz et de Penker ont étroitement collaboré à nos travaux.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

([1]) S. Ramsden et P. Savic, *Nature*, 203, 1964, p. 1217.
([2]) M. Berry, Y. Durand, P. Nelson et P. Veyrie, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2401.
([3]) J. L. Champetier, *Comptes rendus*, 261, 1965 (à paraître).

(*C. E. A., Centre d'études de Limeil, service de Physique générale,*
B. P. n° 27, *Villeneuve-Saint-Georges, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Interférences entre les champs d'ondes créés par double réfraction des rayons* X. Note (*) de Mme **Cécile Malgrange** et M. **André Authier**, présentée par M. Jean Laval.

On met en évidence les interférences entre les champs d'ondes créés dans un cristal par une même onde plane incidente en utilisant le montage permettant de montrer la double réfraction des rayons X.

Soit une onde plane incidente sur un cristal parfait au voisinage de l'incidence de Bragg dans un montage par transmission. Supposons que cette onde soit polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. D'après la théorie dynamique de la diffraction des rayons X développée par P. P. Ewald ([1]) et M. von Laue [([2]), ([3])], cette onde donne naissance à l'intérieur du cristal à deux champs d'ondes constitués chacun par deux ondes dont les vecteurs d'onde $\overrightarrow{OP}_j$, $\overrightarrow{HP}_j$ ($j = 1, 2$) sont approximativement parallèles aux directions incidente et réfléchie, respectivement.

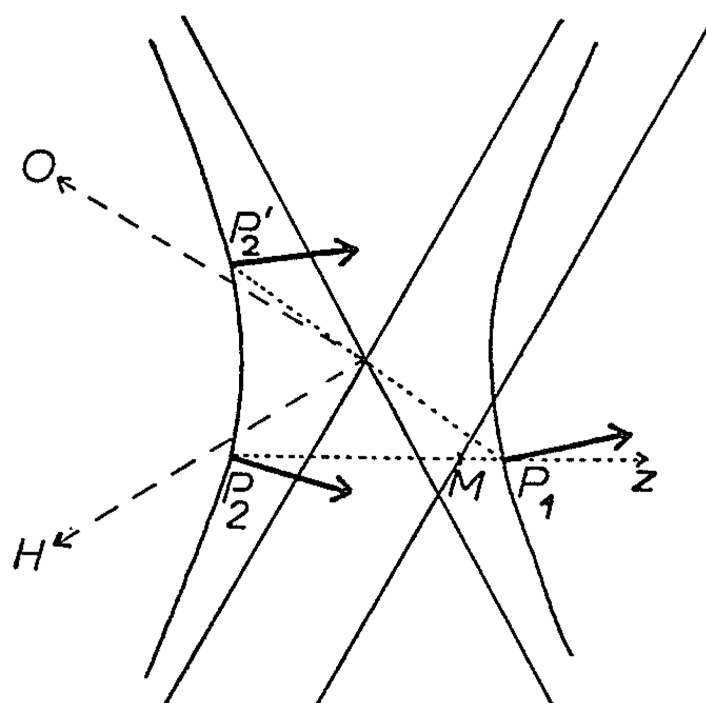


Fig. 1. — Surface de dispersion.

$\overrightarrow{OM}$, vecteur d'onde de l'onde incidente;

$\overrightarrow{Mz}$, normale à la face d'entrée. Les flèches en trait plein indiquent les directions de propagation des champs d'ondes.

O et H sont les nœuds O, O, O et h, k, l du réseau réciproque. Les extrémités P_1 et P_2 de ces vecteurs d'onde, ou *points caractéristiques*, sont à l'intersection de la surface de dispersion avec la normale $\overrightarrow{Mz}$ à la face d'entrée, menée de l'extrémité M du vecteur d'onde $\overrightarrow{OM}$ de l'onde incidente dans le vide (*fig.* 1). La surface de dispersion joue un rôle analogue à celui d'une surface des indices; son intersection par le plan d'incidence est une hyperbole.

Ces champs d'ondes interfèrent, ce qui se traduit par un échange d'énergie entre les faisceaux réfracté et réfléchi à la sortie du cristal, échange qui est une fonction périodique de l'épaisseur du cristal. P. P. Ewald a, pour cette raison, parlé de la solution « pendulaire » de la théorie dynamique (*Pendellösung*).

En fait, ce phénomène ne peut être observé dans les conditions habituelles car les ondes émises par l'anticathode des tubes à rayons X ne sont pas des ondes planes, mais des ondes sphériques ([4]). Lorsqu'elles frappent un cristal, elles excitent *tous* les points de la surface de dispersion, engendrant *tous les champs d'ondes correspondants*. Un pinceau incident limité par une fente fine donne par suite naissance à l'intérieur du cristal à un faisceau ABC d'angle au sommet 2θ ([5]) (*fig.* 2). La direction de propagation d'un champ d'ondes est celle de la normale à la surface de disper-

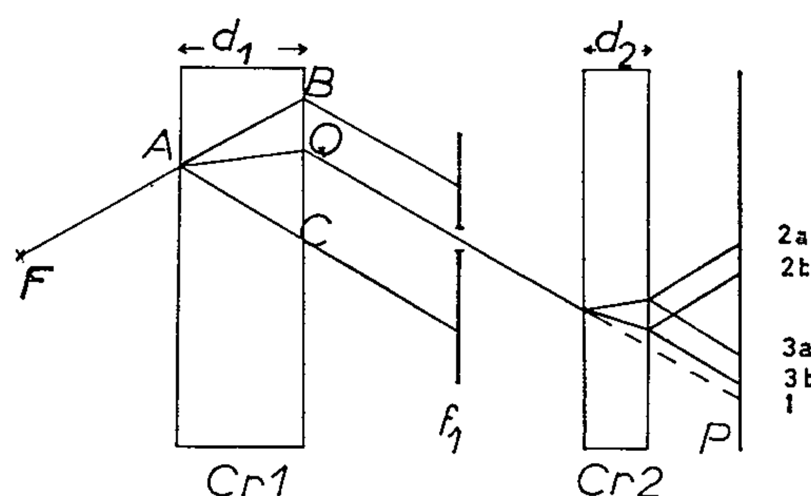


Fig. 2. — Montage expérimental.
$FC_{r1} = C_{r1}f_1 = 25$ cm; $C_{r2}P = 2$ mm; $d_1 = 2{,}55$ mm; $0 < d_2 < 0{,}76$ mm.
Largeur de la fente f_1, $55\,\mu$; P, plaque photographique.
1, trace du faisceau direct; 2, faisceau réfléchi; 2 *a*, champ 1; 2 *b*, champ 2;
3, faisceau réfracté; 3 *a*, champ 1; 3 *b*, champ 2.

sion en son point caractéristique ([3]) et tout trajet tel que AQ est en fait parcouru par deux champs d'ondes dont les points caractéristiques P_1 et P'_2 sont aux extrémités d'un diamètre de la surface de dispersion. Ces champs d'ondes interfèrent et donnent naissance à des franges dans les faisceaux réfléchi et réfracté. Ces franges ont été observées par N. Kato et A. R. Lang ([6]) et interprétées par N. Kato ([4]). On leur donne souvent le nom de franges de solution pendulaire, mais on doit remarquer qu'elles correspondent en fait à des interférences entre des champs d'ondes dont les points caractéristiques ne sont pas situés sur une même normale à la face d'entrée, et l'on pourrait leur donner un nom différent, franges de Kato, par exemple.

Il est toutefois possible de faire interférer les champs d'ondes correspondant aux points caractéristiques P_1 et P_2. Nous avons utilisé pour cela le montage qui permet de mettre en évidence la double réfraction [([7]), ([8])] (*fig.* 2). Si l'on place une fente fine dans le faisceau réfléchi

issu du premier cristal, à la même distance de celui-ci que le foyer, on peut isoler un pinceau dont tous les rayons ont, à 0,1 s près, le même écart à l'incidence de Bragg $\Delta\theta$ sur un deuxième cristal, identique au premier. Ce pinceau n'excitera dans ce deuxième cristal que deux petites régions de la surface de dispersion, entourant P_1 et P_2. Les deux champs d'ondes correspondants se recouvrent au début de leur trajet puis se séparent (*fig.* 3 *b*). Ils interfèrent dans leur partie commune, ainsi que l'a prévu P. P. Ewald. Nous l'avons montré expérimentalement en utilisant comme deuxième cristal un cristal taillé en forme de coin : son épaisseur est variable dans la direction perpendiculaire au plan de la figure 2. Pour que le contraste des franges observées sur la photographie corresponde aux variations réelles de l'intensité, il faudrait que le foyer du tube à rayons X soit ponc-

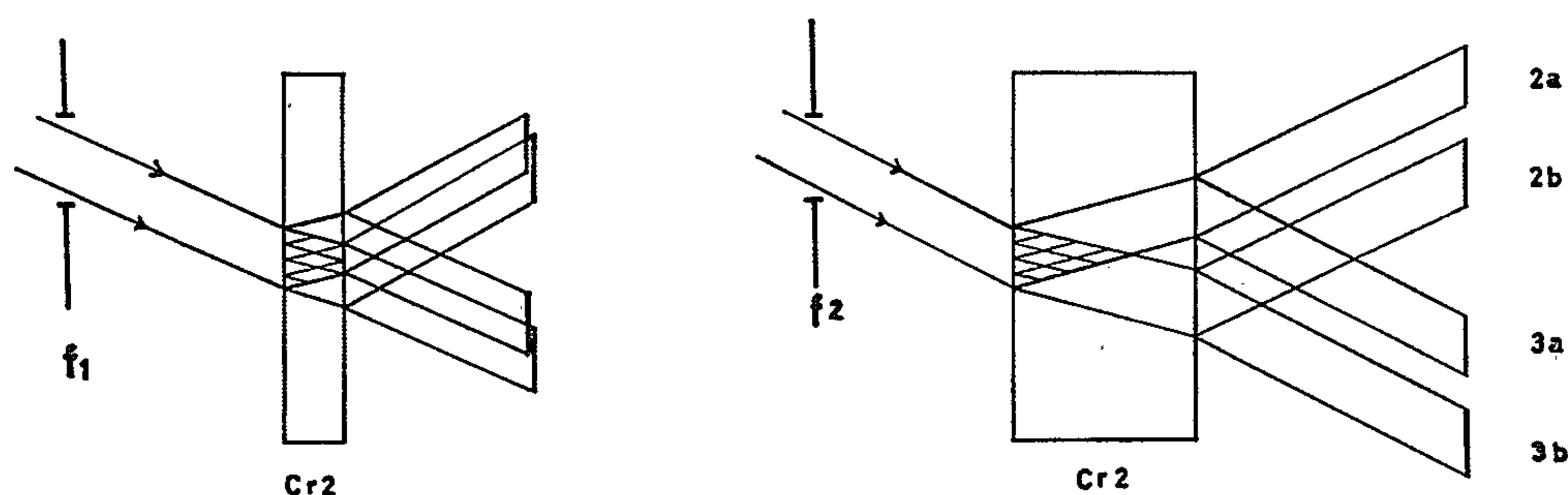


Fig. 3. — Trajet des rayons dans le deuxième cristal.
a, cristal mince; *b*, cristal épais.

tuel. En fait, dans notre montage, il avait une hauteur de 2 mm et une largeur de 0,02 mm.

La figure 4 est une photographie des faisceaux réfléchis et réfractés à la sortie du cristal. Dans la partie la plus mince du coin, les champs d'ondes se recouvrent partiellement (*voir* le trajet des rayons sur la figure 3 *a*) et leur partie commune est ponctuée. Dans la région la plus épaisse de l'échantillon, les champs d'ondes sont séparés (*voir* le trajet sur la figure 3 *b*) et ils n'interfèrent plus. Leur séparation est proportionnelle à l'épaisseur du cristal. Les maximums d'intensité dans le faisceau réfracté correspondent à des minimums dans le faisceau réfléchi ainsi que le prévoit la théorie. La distance entre deux maximums successifs est égale à

$$\Lambda' = \frac{\Lambda_0}{\cos\theta} \frac{\sqrt{\gamma_0 \gamma_h}}{\sqrt{1+\eta^2}} \operatorname{cotg}\beta,$$

où Λ_0 est l'inverse du diamètre de l'hyperbole, η un paramètre proportionnel à l'écart à l'incidence de Bragg $\Delta\theta$ de l'onde incidente ([8]), γ_0 et γ_h sont les cosinus des angles formés par la normale à la face d'entrée avec

les directions incidente et réfléchie, tgβ est la pente du coin. Dans l'exemple de la figure 4 (silicium, 220, $M_0 K_\alpha$), on a

$$\Lambda_0 = 34{,}9\,\mu; \quad \mathrm{tg}\,\beta = 0{,}21; \quad \sqrt{\gamma_0 \gamma_h} = 0{,}983;$$
$$\Delta\theta \cong 0{,}7\,\mathrm{s}; \quad \eta \cong 0{,}6, \quad \Lambda'_{\mathrm{calc}} = 143\,\mu.$$

La valeur de Λ' mesurée sur la photographie est 132 μ.

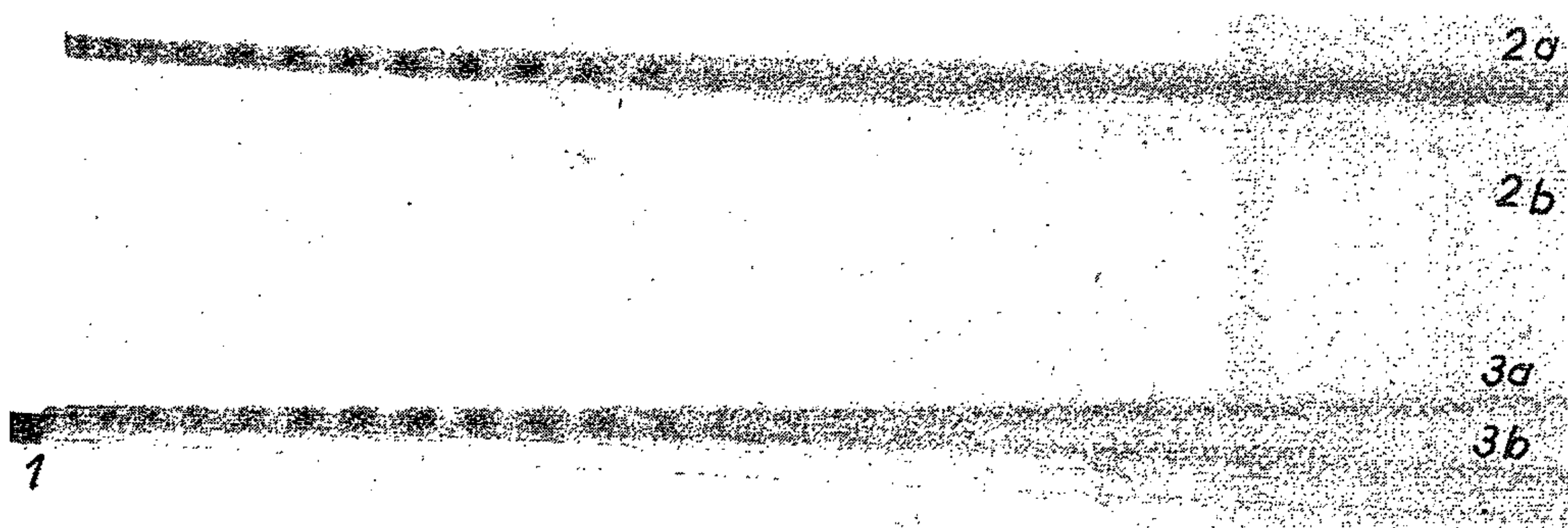


Fig. 4. — Trace des faisceaux sur la plaque photographique. La partie gauche correspond à la partie mince du coin (trajet des rayons sur la figure 3 *a*); la partie droite correspond à la partie épaisse (*voir* la figure 3 *b*). (G × 38.)

1, 2 *a* et *b*, 3 *a* et *b*, *voir* la figure 2.

Les franges sont plus serrées dans la partie la plus mince du coin, car celui-ci n'est pas parfait : son arête est arrondie et l'épaisseur décroît très vite vers l'extrémité.

Les intensités des faisceaux observés sur la photographie sont en accord avec les valeurs calculées d'après [8].

(*) Séance du 27 octobre 1965.

[1] P. P. Ewald, *Ann. Physik*, 54, 1917, p. 519.
[2] M. von Laue, *Ergebn. exakt. Naturw.*, 10, 1931, p. 133.
[3] M. von Laue, *Rontgenstrahlinterferenzen*, 1960.
[4] N. Kato, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 526 et 627.
[5] G. Borrmann, *Rontgenwellenfelder*, Beitrage zur Physik und Chemie des 20. Jahrhunderts, Vieweg und S. Braunschweig, 1959.
[6] N. Kato et A. R. Lang, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 787.
[7] A. Authier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2003.
[8] A. Authier, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 84, 1961, p. 51.

(*Laboratoire attaché à la Chaire de Physique théorique du Collège de France,* 11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e.)

LUMINESCENCE. — *Influence du samarium sur l'émission du fluoxytantalate de calcium.* Note (*) de M[mes] **Christiane Linarès**, **Françoise Gaume-Mahn** et M. **Joseph Janin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons mis en évidence, dans une Note précédente (1), la luminescence bleue que possèdent les fluoxyniobate et tantalate de calcium lorsqu'ils sont excités à basse température par la radiation 2 537 Å. Cette propriété s'observe sans addition d'ion activant.

L'objet du présent travail concerne l'étude des propriétés optiques d'un de ces sels, le fluoxytantalate de calcium, activé par des quantités variables de samarium.

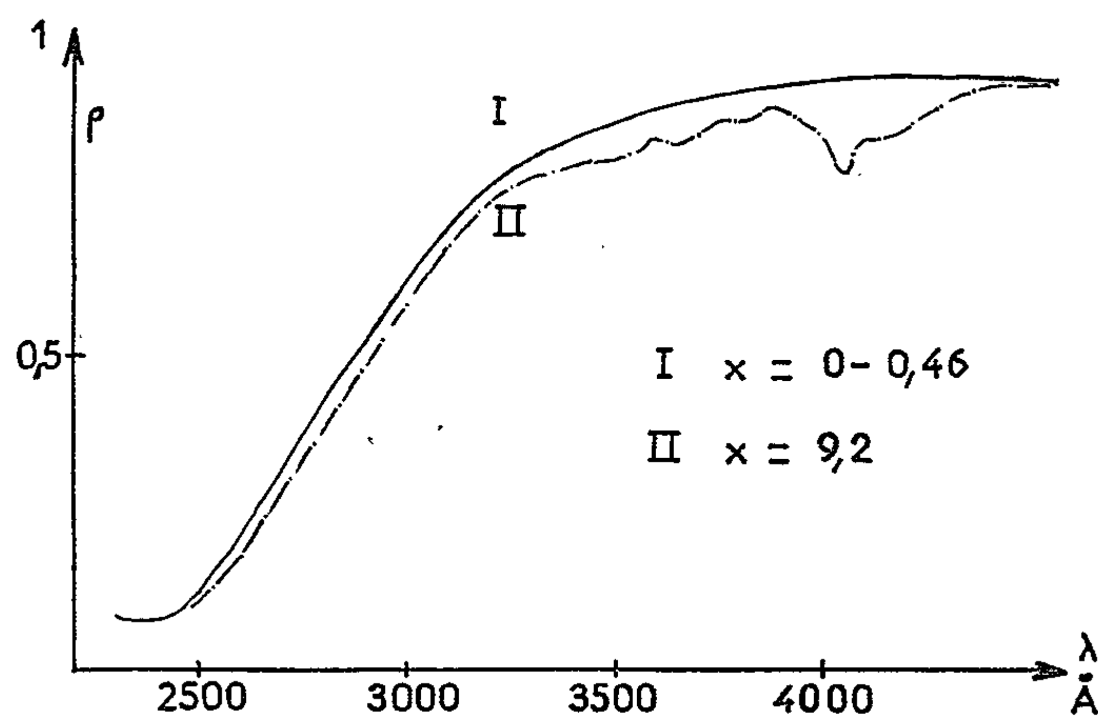


Fig. 1. — Facteur spectral de réflexion diffuse, ρ, pour $Ca_2Ta_2O_6F$ à x moles % de samarium.

Ce composé a été préparé dans les mêmes conditions que précédemment (1). Nous avons vérifié que sa structure reste du type pyrochlore pour des teneurs en samarium susceptibles de provoquer la luminescence (0,046 à 46 moles %).

Le spectre de réflexion diffuse est représenté sur la figure 1. On voit qu'une faible addition de samarium (0,46 mole %) n'affecte pas l'absorption (très forte au-dessous de 3 100 Å); par contre, une teneur plus élevée en activant fait apparaître une bande principale à 4 050 Å et des bandes secondaires à 3 450, 3 650, 3 750 et 4 200 Å.

Ces résultats se retrouvent sur le spectre d'excitation relevé à 20°C (*fig.* 2), qui comprend deux bandes principales situées vers 2 400 et 4 050 Å et cinq autres plus faibles à 3 000, 3 450, 3 650, 3 770 et 4 200 Å. L'intensité de ces bandes est maximale pour une teneur en samarium de 9,2 moles %. Lorsque la concentration de cet élément est faible (0,46 mole %) ou, au contraire, élevée (32 moles %), l'émission est peu intense et uniquement

excitée dans les bandes principales. La présence, dans les spectres d'absorption et d'excitation, de bandes étroites de longueurs d'onde comprises entre 3 450 et 4 200 Å doit être vraisemblablement attribuée à l'ion Sm^{3+}.

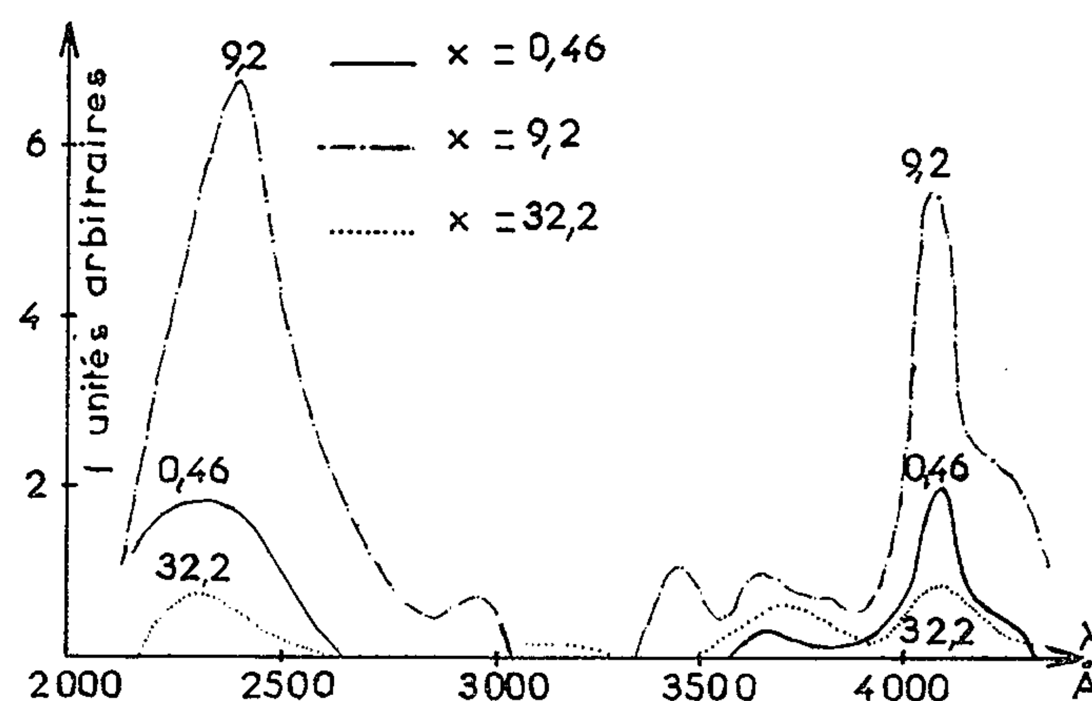


Fig. 2. — Spectres d'excitation de $Ca_2Ta_2O_6F$ à x moles % de samarium.

L'émission a été étudiée sous plusieurs excitations. A basse température, le spectre comprend à la fois la bande bleue du fluoxytantalate pur et des raies dues aux ions Sm^{3+}, dont les plus intenses sont situées à 5 780, 6 110 et 6 550 Å (*fig.* 3).

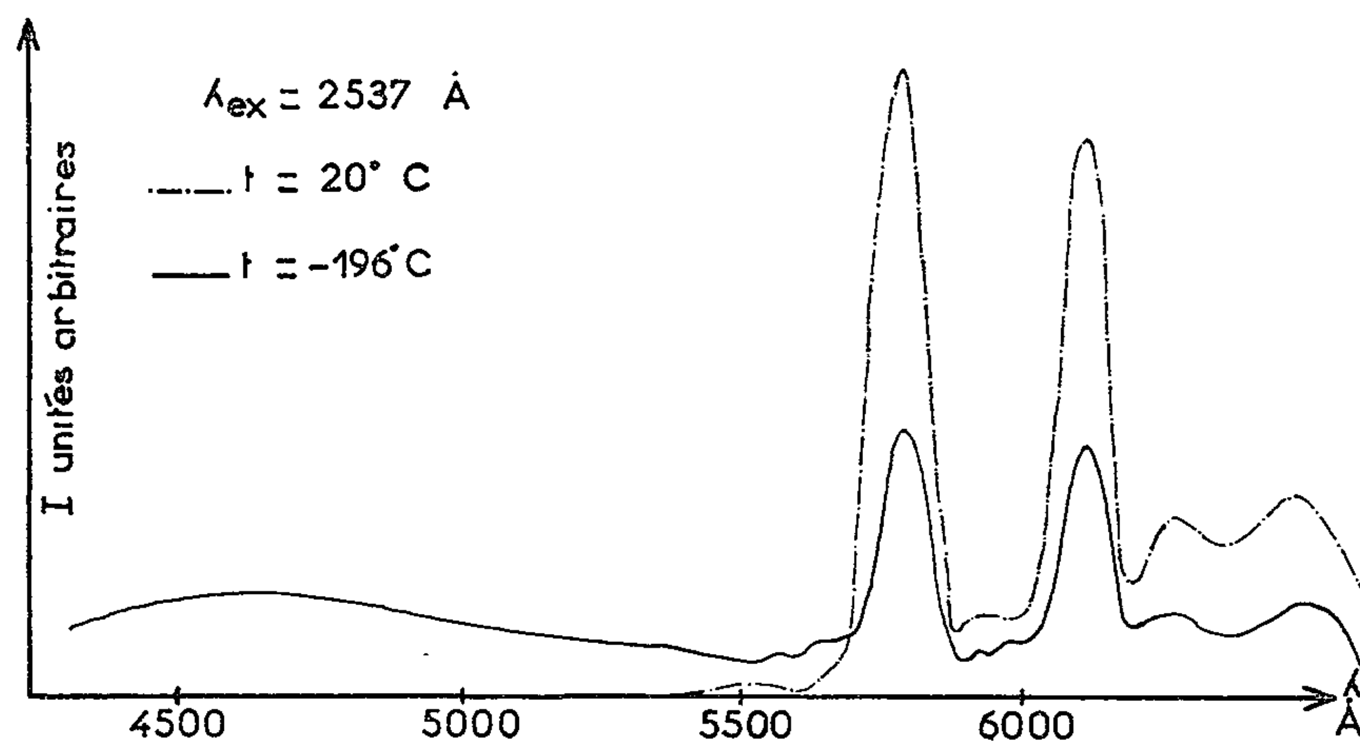


Fig. 3. — Spectres d'émission de $Ca_2Ta_2O_6F$ à 9,2 moles % de samarium.

Lorsqu'on fait croître la proportion de samarium, l'intensité de la fluorescence bleue diminue, tandis que celle de l'émission orangée augmente jusqu'à 9,2 moles % de Sm^{3+} et décroît ensuite. Des essais effectués à 20°C sur le produit à 9,2 moles % de samarium ont montré, en outre, que les intensités relatives des raies varient notablement avec la radiation excitatrice, comme on le constate sur la figure 4. Il est possible que, suivant la longueur d'onde du rayonnement absorbé, l'ion Sm^{3+} soit excité de façon

sélective à des niveaux supérieurs différents; les variations d'intensité observées pourraient alors être attribuées aux différences des probabilités de transition entre chacun de ces états excités et les niveaux supérieurs des transitions responsables de l'émission.

En élevant la température à partir de — 196°C, on observe les effets suivants :

1° L'intensité de la bande bleue décroît régulièrement et s'annule à + 20°C, quelle que soit la teneur en samarium.

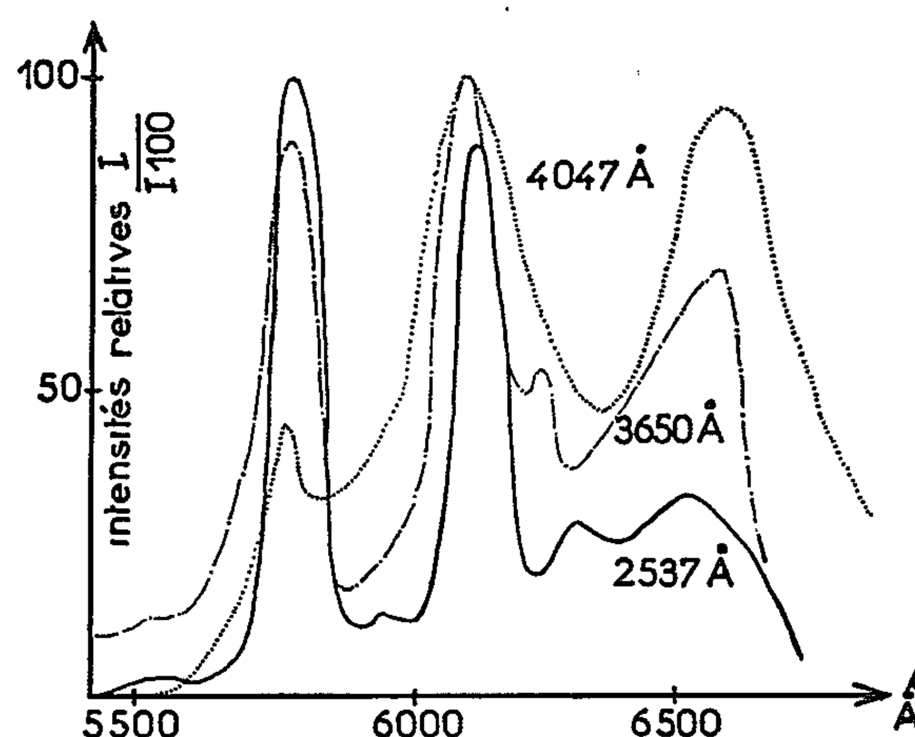


Fig. 4. — Spectres d'émission du samarium sous diverses excitations.

2° L'intensité des raies augmente d'abord lentement de — 196 à — 160°C, puis plus rapidement jusqu'à 20°C; elle passe par un maximum à cette température et s'annule vers 300°C.

Comme l'accroissement de cette dernière émission et l'affaiblissement de la bande bleue se manifestent simultanément entre — 196 et + 20°C, on pourrait supposer, par analogie avec les résultats de Botden (2) concernant le tungstate de calcium activé au samarium, que l'énergie absorbée dans les centres tantalates est transférée aux centres Sm^{3+}. Aussi a-t-on cherché à calculer le rendement de ce transfert en déterminant, à partir des courbes de répartition spectrale énergétique, les aires des courbes $E.\lambda = f(\lambda)$ pour le domaine spectral de chacune des deux émissions. On en a déduit la variation du nombre de photons correspondants dans l'intervalle de température — 196, + 20°C. La valeur ainsi obtenue serait 0,44 en dessous de — 65°C; par contre, elle dépasserait largement l'unité entre — 65 et + 20°C, ce qui exclut l'hypothèse du seul transfert.

On est donc amené à penser que l'absorption directe de l'énergie excitatrice dans les centres samarium constitue le mécanisme principal de l'émission orangée, tout au moins à la température ordinaire. Cette conclusion semble confirmée par la fait que l'extinction thermique de l'émission propre du fluoxytantalate n'est pas affectée de façon sensible par l'addition de samarium.

En résumé, lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de samarium au fluoxytantalate de calcium, on constate que la fluorescence des centres propres au réseau se trouve progressivement affaiblie mais qu'il apparaît une émission spécifique des ions Sm^{3+} analogue à celle qu'on observe dans d'autres substances luminescentes. Il ne semble pas, toutefois, qu'il existe un lien étroit entre ces deux effets.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4956.
(2) Botden, *Philips. Res. Rep.*, 6, 1951, p. 425-473.

(*Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de Lyon,*
18, *quai Claude-Bernard, Lyon,* 7e, *Rhône.*)

LUMINESCENCE. — *Thermoluminescence de l'oxyde de calcium activé par les éléments du groupe* IV*a de la classification périodique.* Note (*) de MM. **Laurent-Marcel Schwartz** et **Joseph Janin**, transmise par M. Georges Déjardin.

On a étudié la thermoluminescence de l'oxyde de calcium, activé par l'un des quatre éléments Ti, Zr, Hf et Th, après excitation par l'ultraviolet ou par les rayons γ, la dose étant alors de 2 Mrad environ. Le procédé de préparation de l'oxyde et le dispositif expérimental ont été mentionnés antérieurement ([1]). L'intensité de l'émission varie avec la température comme l'indiquent les figures 1, 3, 5 et 7 : les courbes *a* et *b* se rapportent aux excitations γ et ultraviolette; la courbe *c* concerne des échantillons

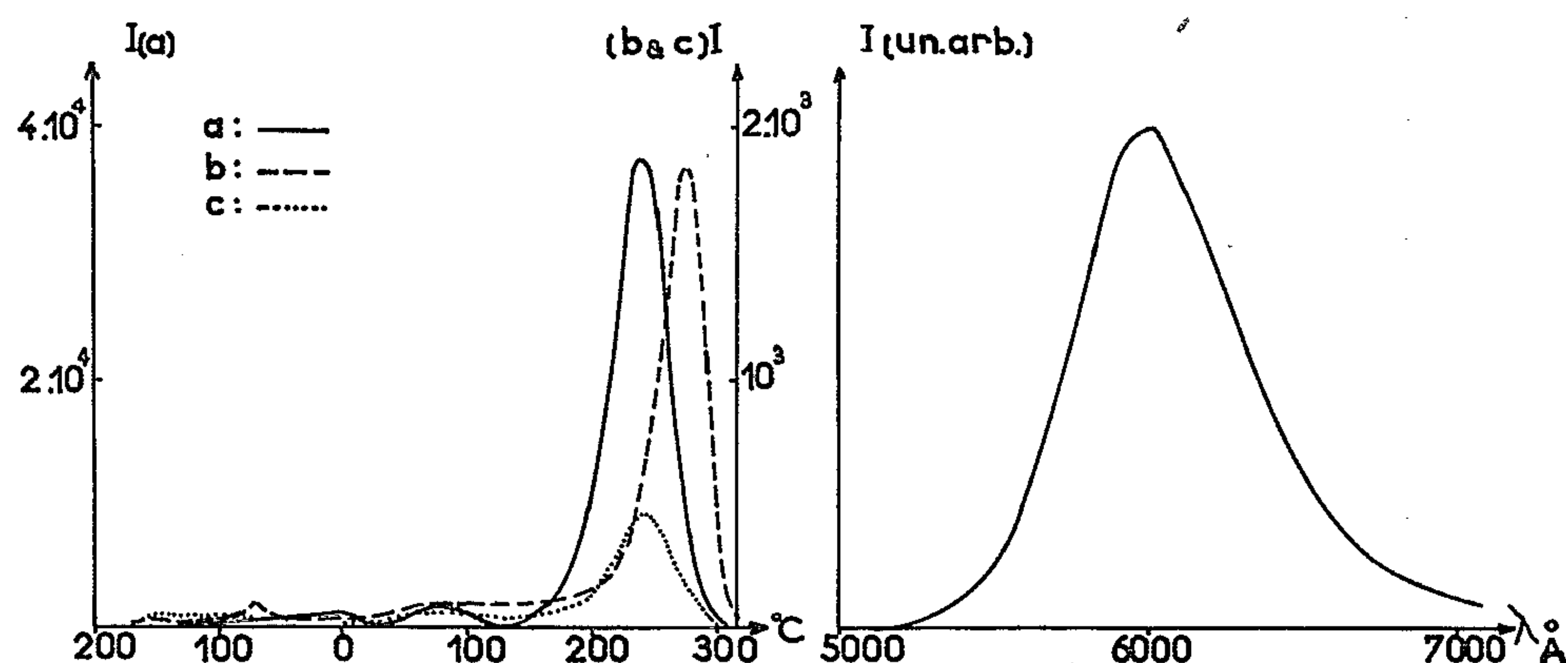


Fig. 1.

Fig. 2.

préalablement exposés aux rayons γ, puis portés à 350°C et soumis enfin à l'action de l'ultraviolet. Ces diverses courbes ont été tracées en adoptant les mêmes échelles. On a vérifié que la composition spectrale du rayonnement émis par l'un des produits à une certaine température est la même dans les trois cas.

Produit activé au titane (0,1 %). — Les courbes de thermoluminescence (*fig.* 1) présentent un maximum de grande amplitude à des températures peu différentes (245°C pour *a* et *c*, 280°C pour *b*). La répartition spectrale énergétique de l'émission (*fig.* 2) a été déterminée à 250°C environ. Le spectre de la *fluorescence*, qui est très faible à la température ordinaire, a été enregistré en exposant l'échantillon non excité à des radiations voisines de 2 700 Å; il est constitué par une large bande dont l'intensité est maximale vers 4 800 Å, comme l'ont déjà signalé Ewles et Lee ([2]).

Produit activé au zirconium (0,1 %). — La thermoluminescence est caractérisée par deux maximums principaux au voisinage de — 20 et 245°C (*fig.* 3). La courbe d'énergie du rayonnement (*fig.* 4, *b*, *c* et *d*) comprend trois bandes dont les intensités, qui sont maximales vers 3 800, 5 000 et 6 000 Å, varient avec la température. En ce qui concerne la *fluorescence*, qui est aussi très faible à 20°C, les trois bandes précédentes sont présentes, mais la bande orangée est relativement plus intense que dans le spectre de thermoluminescence à la même température. On observe en outre,

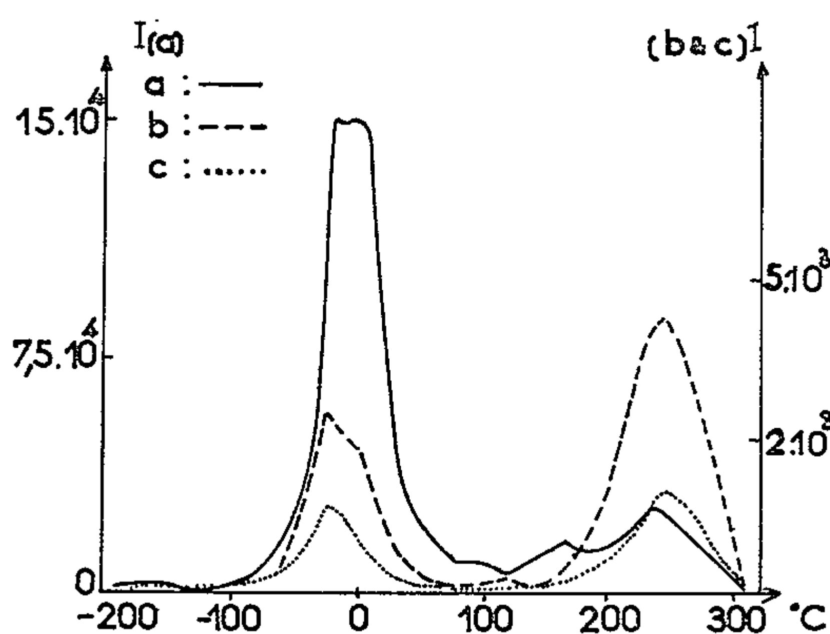


Fig. 3.

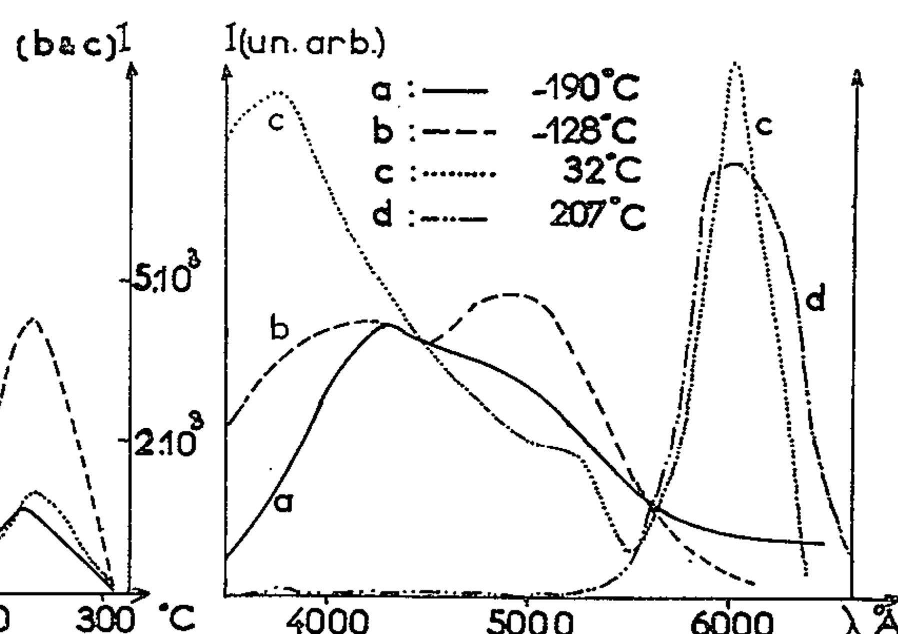


Fig. 4.

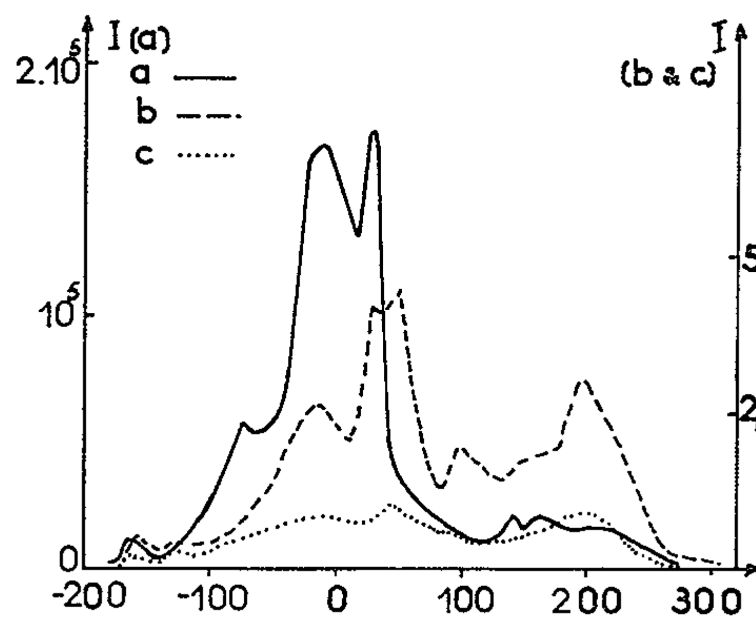


Fig. 5.

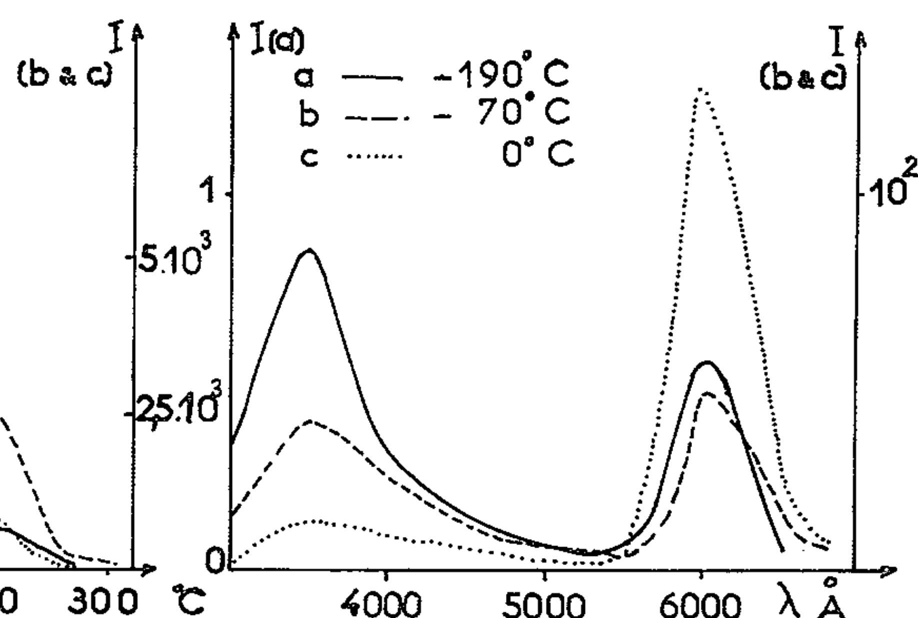


Fig. 6.

à — 190°C, une *phosphorescence* de longue durée, dont la courbe spectrale d'énergie (*fig.* 4, *a*) peut s'interpréter en admettant l'existence des deux bandes 3 800 et 5 000 Å avec des intensités voisines. Qu'il s'agisse de l'excitation par l'ultraviolet ou par les rayons γ, le déclin de cette phosphorescence peut être représenté par une formule du type $I = I_0/(1 + at)$.

Produit activé au hafnium (0,1 %). — Pour les divers modes d'excitation, le tracé des courbes de thermoluminescence (*fig.* 5) fait apparaître des maximums bien marqués entre — 80 et 50°C. Dans le cas de l'excitation par l'ultraviolet, un maximum très accusé se manifeste, comme

pour le produit précédent, au-dessus de 200°C. Le spectre du rayonnement, qui a été relevé à — 70 et à 0°C (*fig.* 6, *b* et *c*), se compose de la bande ultraviolette (3 800 Å) et de la bande orangée (6 000 Å) déjà mentionnées. Mais il diffère entièrement du spectre de *fluorescence*; ce dernier, observé dans les conditions indiquées ci-dessus (20°C, 2 700 Å), est en effet constitué par une seule bande très large avec un maximum vers 4 700 Å. A — 190°C, une *phosphorescence* de longue durée. qui évolue de la même manière que celle du produit précédent, donne un spectre comprenant les deux bandes de thermoluminescence avec des intensités relatives différentes (*fig.* 6, *a*).

Produit activé au thorium (1 %). — Les courbes de la figure 7 montrent que, dans la thermoluminescence, les maximums de grande amplitude se trouvent entre — 20 et 50°C, et qu'aucun maximum n'apparaît au-delà de 200°C. Le rayonnement émis conserve les mêmes caractères spectraux (*fig.* 8, *b*, *c* et *d*) lorsque la température varie (en dehors de l'apparition

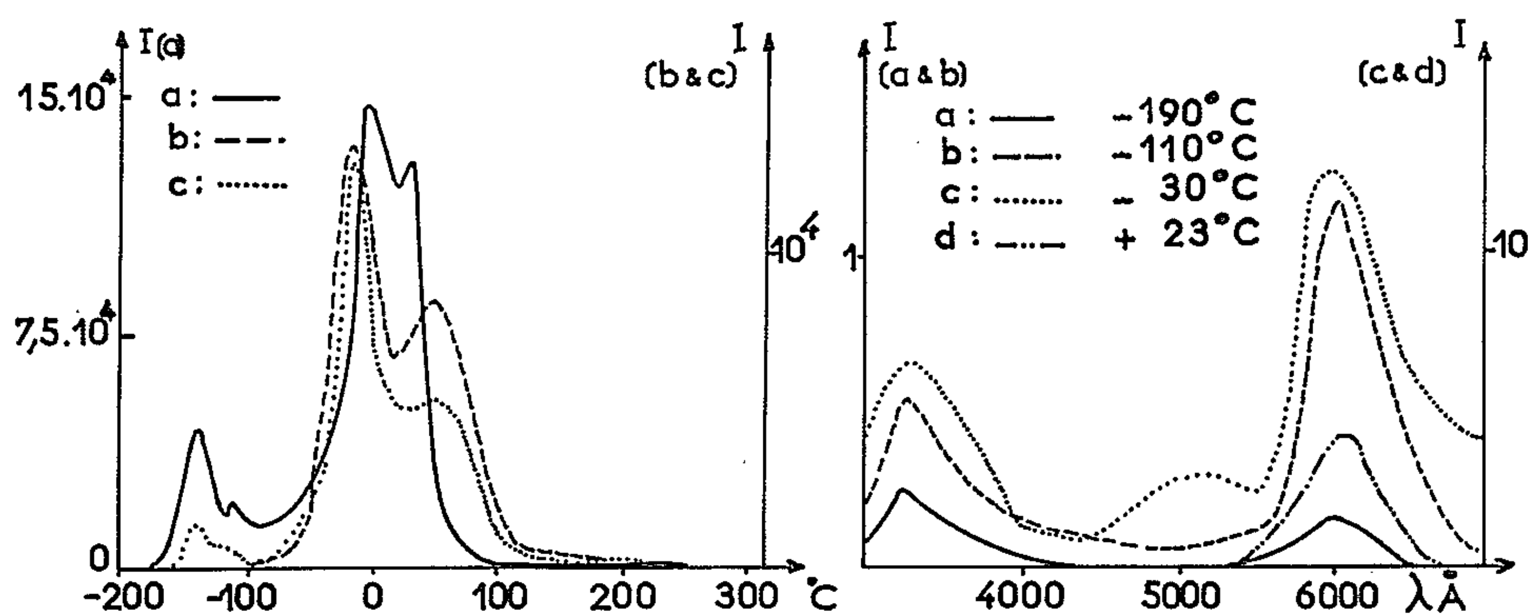


Fig. 7. Fig. 8.

d'une faible bande verte à — 30°C, et de la disparition, à la température ordinaire, de la bande ultraviolette); on les retrouve également dans le spectre de la *phosphorescence* de longue durée observée à — 190°C (*fig.* 8, *a*). La loi du déclin de cette phosphorescence est la même que pour les deux produits précédents. Dans le cas de l'excitation ultraviolette, on a constaté que la constante *a* de la formule est la même (0,030 s^{-1}) pour les trois activants.

L'ensemble de ces observations appelle les remarques suivantes :

1° L'irradiation γ de l'oxyde de calcium activé par le zirconium, le hafnium ou le thorium donne lieu à une thermoluminescence très intense, tandis que la fluorescence des produits est très faible. Avec le titane, la thermoluminescence est nettement moins développée et aucune phosphorescence de longue durée n'est observée à — 190°C.

2° On constate, du titane au thorium, une modification progressive des courbes de thermoluminescence. Le maximum à température élevée, qui

est pratiquement le seul avec le titane, n'existe pas avec le thorium; par contre, les maximums qui apparaissent autour de 0°C ont une importance considérable avec le zirconium, le hafnium et le thorium.

3° Ainsi qu'avec d'autres activants (1), les températures des maximums de thermoluminescence diffèrent peu pour les excitations γ ou ultraviolette, mais l'émission devient moins intense si, avant de faire agir l'ultraviolet, on procède à une irradiation γ et à un chauffage à 350°C.

4° La présence de trois bandes dans les mêmes régions des différents spectres de thermoluminescence, ainsi que l'analogie de ces spectres à haute température, paraissent indiquer que la nature des centres luminogènes ne dépend guère de l'activant. De même, la nature des pièges ne semble pas différer essentiellement pour les deux modes d'excitation. Mais le taux de remplissage des pièges, et probablement aussi leur nombre, sont beaucoup plus élevés dans le cas de l'excitation par les rayons γ.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) J. Janin et L.-M. Schwartz, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4597.

(2) J. Ewles et N. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1953, p. 404.

(Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de Lyon, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e, Rhône.)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 15 février 1965.)

Note présentée le 1er février 1965, de Mme *Pierrette Charpin*, Structure cristalline des hexafluorures complexes d'uranium V et d'argent, de potassium, d'ammonium, de rubidium ou de thallium :

Page 1915, 4e ligne à partir du bas, *au lieu de* 4 F_I en (4 *i*) (x, x, o), *lire* 4 F_I en (4 *j*) $(x, \bar{x}, o)$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la thermolyse des hydrates de l'oxalate de baryum.* Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Jacqueline Laniepce**, transmise par M. Paul Pascal.

Cette étude a porté sur les oxalates neutres à 3,5; 2; 1 et 0,5 H_2O.

Les deux premiers sels ont été précipités à 12° en se référant aux zones de formation immédiate précédemment délimitées [1]; 80 ml d'acide oxalique 0,5 M ont été ajoutés goutte à goutte à 1 l de chlorure de baryum 0,05 M pour obtenir le sel à 3,5 H_2O, à 1 l d'une solution à 1 mole pour former le sel à 2 H_2O. En l'absence d'agitation mécanique un dihydrate en gros cristaux peut se former très lentement à partir de la solution 0,05 M, au détriment de l'hydrate à 3,5 H_2O.

Le semi-hydrate a été formé à partir du mélange de 50 ml d'acide oxalique 0,5 M et de 250 ml de chlorure 0,5 M porté à l'ébullition et refroidi avec agitation jusqu'à 70°.

Après filtration, les préparations, contrôlées par examen aux rayons X d'après les diagrammes étalons précédemment obtenus [1], ont pu être lavées à l'eau, l'alcool, l'éther et séchées 16 h à l'air sans qu'il y ait altération de leurs spectres.

Le monohydrate a été préparé à partir du sel à 3,5 H_2O par dessiccation sur de la soude à 20 %, c'est-à-dire sous une tension de vapeur d'eau de 18 mm de mercure qui est en moyenne celle de l'air ambiant; toutefois, la dessiccation du trihydrate à l'air conduit à une préparation moins reproductible [1], les fluctuations du degré hygrométrique de l'air pouvant faire apparaître du semi-hydrate.

Les analyses chimiques ont indiqué des teneurs en eau correspondant à 1 % près aux formules théoriques.

La thermolyse a été étudiée à marche ascendante par analyses thermogravimétriques (A. T. G.), à la vitesse de chauffe de 300°/h, sur 1 g de substance et par analyses thermiques différentielles (A. T. D.) aux vitesses de 150 et 600°/h, à partir d'environ 0,3 g. Les courbes obtenues sont reproduites jusqu'à 700° (*fig.* 1, 2, 3 et 4). L'allure de celles-ci varie, selon des modalités bien connues, avec la vitesse de chauffe [[2], [6]]. Nous ne ferons état que des températures relatives à la vitesse de 150°/h, plus proches des températures réelles de transformation.

Par ailleurs, les thermolyses ont été arrêtées à diverses températures de manière à prélever très rapidement les résidus de décomposition pour analyses chimiques et röntgénographiques immédiates.

L'hydrate à 0,5 H_2O est transformé complètement de 100 à 180°, suivant une réaction endothermique, en oxalate α-BaC_2O_4, stable jusqu'à 400°. Au-dessus de cette température, le sel anhydre se transforme simultanément en une autre variété β-BaC_2O_4 et en carbonate γ-$BaCO_3$ [3]. A 455°, après le premier renflement exothermique, le résidu de thermolyse est constitué de 85,3 % d'oxalate anhydre et de 14,7 % de carbonate. Deux pics culminants à 480 et 490° accusent des réactions exothermiques, séparées très probablement par une réaction endothermique [4]. Les röntgénogrammes n'indiquent que les deux phases β-BaC_2O_4 et γ-$BaCO_3$, la dernière subsistant seule à partir de 500°. Il se produit un léger charbonnement maximal à 490°.

Deux pics endothermiques maximaux à 800 et 950° marquent les transformations connues (5) de γ-$BaCO_3$ en variétés β puis α. Ces réactions sont réversibles, des pics exothermiques symétriques apparaissent en effet par refroidissement vers 915 et 750°.

Au-dessus de 1000°, le commencement de la décomposition du carbonate est accusé par une pente endothermique.

Les autres hydrates conduisent toujours à l'oxalate anhydre α-BaC_2O_4 qui se décompose ensuite d'une manière analogue quel que soit le sel dont il provient.

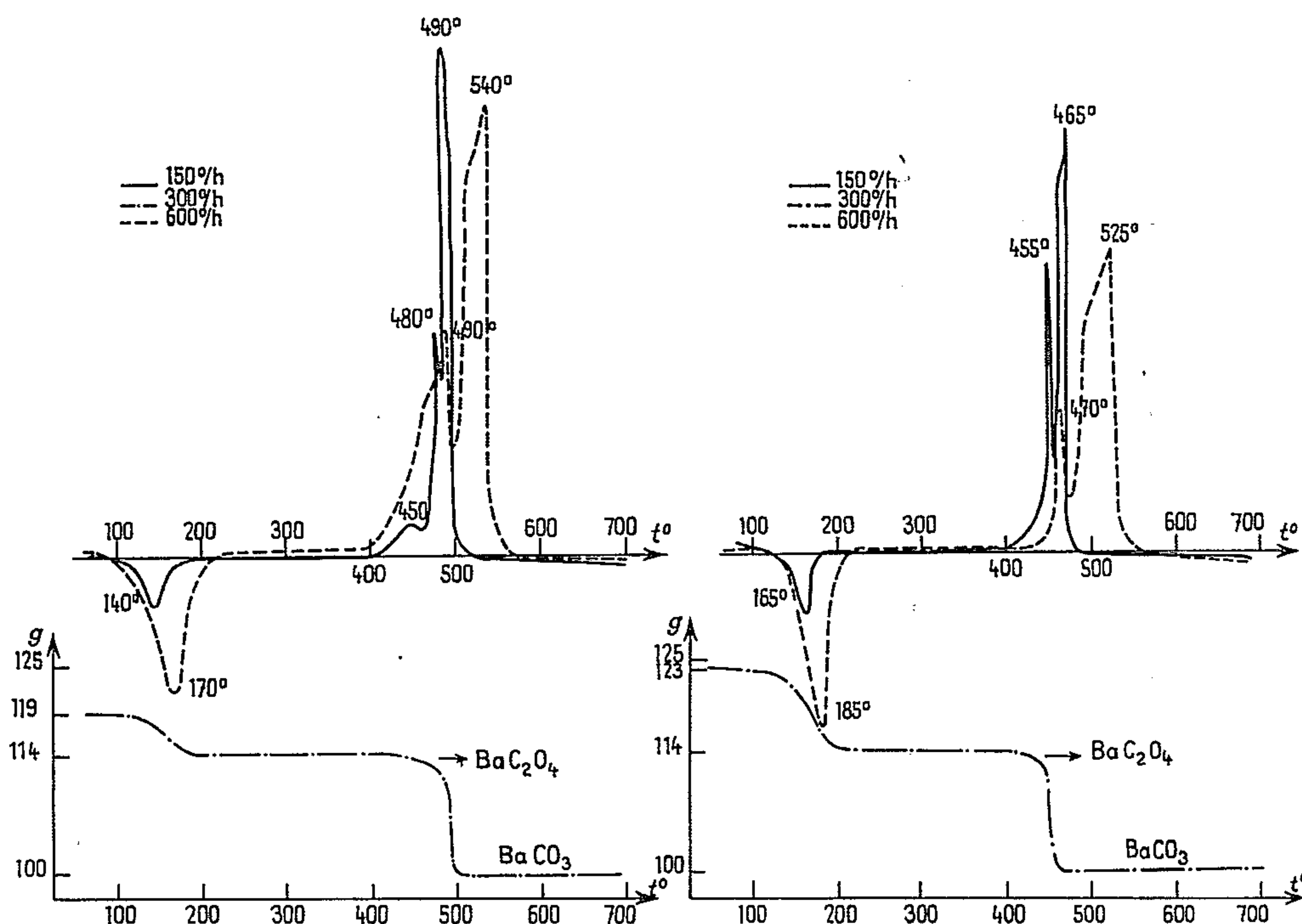


Fig. 1. A.T.D. et A.T.G. de BaC_2O_4, 0,5 H_2O

Fig. 2. A.T.D. et A.T.G. de BaC_2O_4, 1 H_2O

Le monohydrate semble le donner directement de 135 à 180° alors que les hydrates supérieurs passent par le semi-hydrate.

La décomposition du dihydrate, dont les détails apparaissent plus favorablement à partir de gros cristaux, donne d'abord à 100° un résidu ayant le réseau cristallin du semi-hydrate, mais un degré d'hydratation plus élevé, soit 0,84 à 105°; l'eau n'en sera complètement éliminée qu'après la formation du deuxième pic endothermique, à 130°. Ce dernier effet thermique semble dû au départ d'une eau emprisonnée dans la maille de type BaC_2O_4, 0,5 H_2O en quantité d'autant moins importante que la température est plus élevée.

Cette singularité se retrouve dans la thermolyse du sel à 3,5 H_2O, dont le réseau devient du type semi-hydrate à la suite de la réaction endo-

thermique marquée par un pic maximal à 75°. A 80° l'analyse du résidu donne 2,14 H_2O. A 115°, à la base externe du deuxième pic, l'eau excédentaire est à peu près éliminée, l'analyse indiquant 0,54 H_2O.

Le point d'inflexion des courbes thermogravimétriques (*fig.* 3 et 4) tracées à la vitesse de 300°/h, situé vers 150°, correspond à la formation du semi-hydrate.

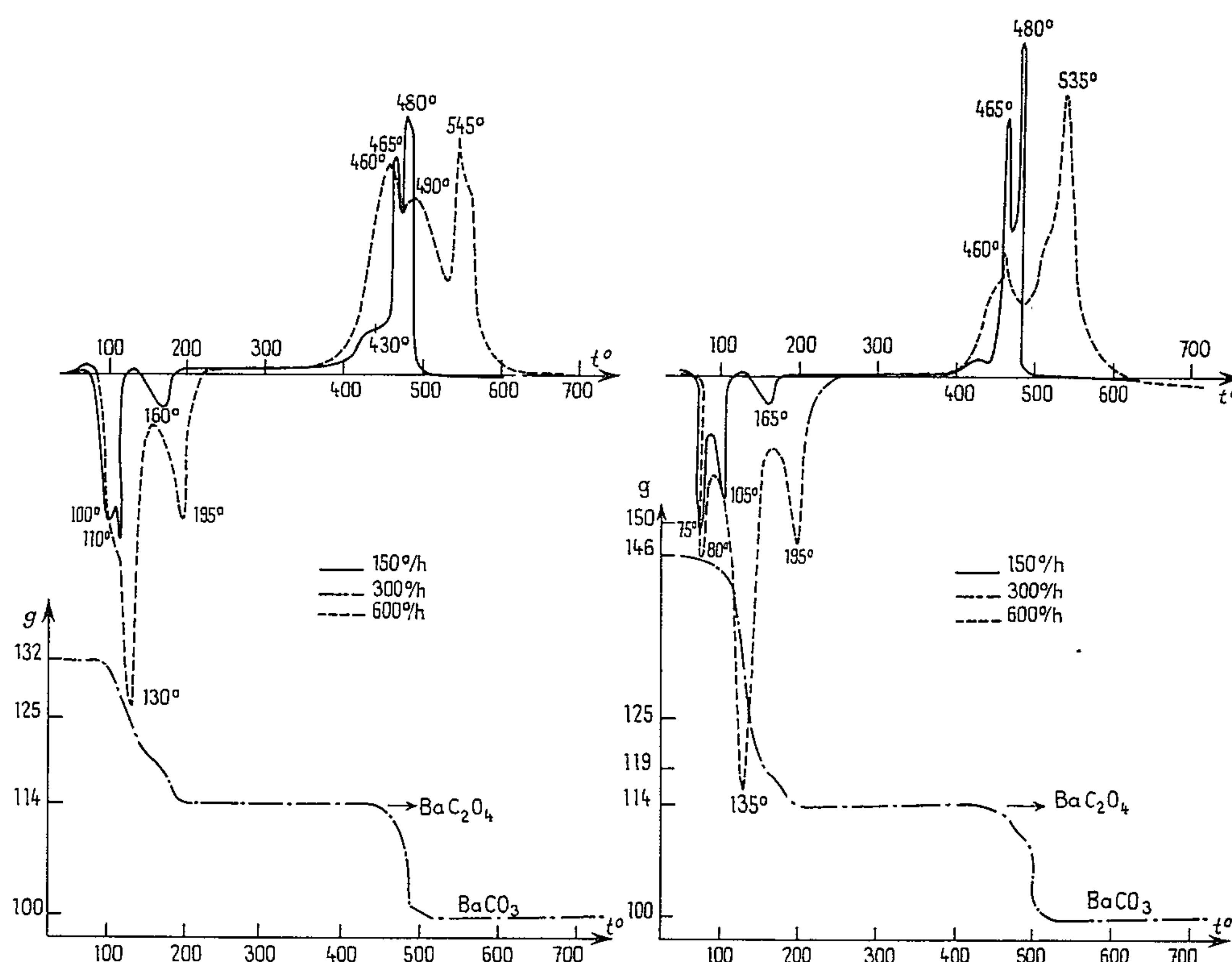


Fig. 3.
A.T.D et A.T.G. de BaC_2O_4, $2H_2O$

Fig. 4.
A.T.D. et A.T.G. de BaC_2O_4, $3,5H_2O$

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes des oxalates anhydres sont les suivantes :

α-BaC_2O_4 : 5,03 FF; 4,64 ff; 4,43 f; 4,30 F; 4,09 m; 3,801 f; 3,576 ff; 3,540 FF; 3,230 ff; 3,116 m; 3,053 m; 2,963 f; 2,908 m; 2,716 fff; 2,563 f; 2,536 ff; 2,514 ff; 2,490 ff; 2,462 fff; 2,404 fff; 2,353 fff; 2,329 f; 2,314 f; 2,275 fff; 2,227 ff; 2,194 f; 2,148 m; 2,100 f; 2,081 ff; 2,064 fff; 2,053 ff; 2,044 ff; 2,023 fff; 2,004 ff; 1,977 f; 1,927 fff; 1,905 fff; 1,893 fff; 1,878 m; 1,796 fff; 1,745 ff; 1,712 ff; 1,693 fff; 1,682 fff; 1,663 fff; 1,650 fff; 1,617 ff; 1,603 ff; 1,588 ff; 1,572 fff; 1,557 fff; 1,544 ff; 1,527 m; 1,509 fff; 1,488 ff; 1,453 ff; 1,432 ff; 1,420 fff; 1,406 fff; 1,390 fff; 1,380 fff; 1,375 fff; 1,365 fff; 1,322 fff; 1,273 ff; 1,255 ff; 1,235 ff; 1,206 ff; 1,161 ff.

β-BaC_2O_4 : 8,66 fff; 6,98 f; 5,72 ff; 4,81 F; 4,72 fff; 4,55 m; 4,33 m; 3,825 f; 3,765 fff; 3,721 FF; 3,573 fff; 3,400 fff; 3,333 f; 3,180 fff; 3,100 F; 3,000 ff; 2,867 ff; 2,834 fff; 2,791 fff; 2,635 ff; 2,563 ff; 2,511 fff; 2,436 ff; 2,415 fff; 2,355 m; 2,325 fff; 2,277 f; 2,165 fff; 2,075 ff; 1,991 fff; 1,982 f; 1,962 ff; 1,938 ff; 1,908 fff; 1,810 ff; 1,750 fff; 1,725 fff; 1,666 fff; 1,648 fff; 1,626 ff; 1,593 ff; 1,576 ff; 1,549 m; 1,520 fff; 1,501 f; 1,420 m; 1,402 fff; 1,327 ff; 1,289 ff; 1,267 ff; 1,227 fff; 1,211 ff; 1,195 fff.

La thermolyse des hydrates de l'oxalate de baryum présente donc de grandes ressemblances avec celles des deux autres alcalino-terreux : déshydratation endothermique, passage complexe par réactions exothermiques et endothermiques de l'oxalate anhydre au carbonate, transformation endothermique en oxyde.

Des différences se marquent; bien qu'il puisse résulter de la dessiccation à 25° de l'hydrate à 3,5 H_2O, le monohydrate n'apparaît plus par thermolyse rapide à l'air libre. Le sel intermédiaire est encore celui qui se forme à l'ébullition par voie humide, mais il s'agit du semi-hydrate, degré d'hydratation particulier à l'oxalate de baryum. Sa formation empêche celle du monohydrate, qui apparaissait dans le cas des deux autres alcalino-terreux ([6]), en particulier au niveau du premier pic endothermique à partir des *dihydrates isomorphes* ([7]), quadratiques centrés, accusé par un spectre pur dans le cas du calcium, décelé par les raies les plus intenses du monohydrate, mélangées à celles du dihydrate et de l'anhydre, dans le cas du strontium ([8]).

L'oxalate anhydre apparaît à des températures de moins en moins élevées si l'on passe du calcium au baryum, de l'ordre de 240° pour CaC_2O_4, 200° pour SrC_2O_4, 180° pour BaC_2O_4, ce qui traduit l'instabilité croissante en fonction de la température des hydrates dont il provient.

(*) Séance du 11 octobre 1965.
([1]) *Comptes Rendus*, 258, 1964, *p.* 217.
([2]) *Différential thermal analysis*, W. J. Smothers, New York, 1958, p. 45.
([3]) Identifié par comparaison avec les données de l'A. S. T. M., 5-0378, 1953.
([4]) L. Erdey et F. Paulik, *Magy. Tud. Akad., Kem. Tud. Oszt. Kozlemen.*, 5, 1955, p. 461.
([5]) Pascal, *Traité de Chimie minérale*, IV, 1958, p. 906.
([6]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4685 et 260, 1965, p. 3617.
([7]) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 910.
([8]) G. Watelle-Marion, N. Gérard, M. Lallemand et J. C. Fresse (*Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6609) n'ont pas retrouvé ce composé transitoire, qui se forme d'une manière très reproductible dans nos conditions expérimentales ([6]) et n'est pas dû à la transformation extrêmement lente du sel anhydre à l'air.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, rue du Gaillon, Caen, Calvados.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de quelques propriétés (rotation magnétique, susceptibilité magnétique et réfraction) de la liaison* As—C *dans les trialcoylarsines aliphatiques symétriques.* Note (*) de MM. **Marcel Durand** et **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le cadre d'une étude systématique des liaisons contractées par l'atome d'arsenic, nous nous sommes attachés, en premier lieu, à l'examen de la liaison arsenic-carbone, en nous limitant volontairement à l'étude de cinq trialcoylarsines symétriques, c'est-à-dire du type AsR_3 (R variant de C_2H_5 à C_6H_{13}).

Préparation et caractérisation. — Parmi les diverses méthodes de préparation proposées dans la littérature [(1) à (6)], nous avons choisi l'action du réactif de Grignard sur le trichlorure d'arsenic [(7) à (10)]. Nous avons ainsi obtenu des rendements compris entre 50 et 80 %.

Cette réaction peut être représentée par le schéma



$$3\,RMgX + AsCl_3 \rightarrow AsR_3 + 3\,MgXCl.$$

La pureté des bromures d'alcoyle a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur et celle des trialcoylarsines obtenues par dosage de l'arsenic suivant la méthode d'Ewins (11). Dans tous les cas, l'écart entre la valeur trouvée et la valeur calculée est inférieur à 1,5 %.

Dans le tableau I, nous avons indiqué les constantes physiques des composés que nous avons préparés ainsi que leur teneur en arsenic.

Tableau I.

AsR_3.	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	As % trouvé.	As % calculé.
$As(C_2H_5)_3$	$48/_{24}$	$1,069_8$	1,4735	45,7	46,2
$As(C_3H_7)_3$	$88/_{18}$	$1,010_2$	1,4729	37,2	36,7
$As(C_4H_9)_3$	$134/_{24}$	$0,979_8$	1,4739	30,0	30,4
$As(C_5H_{11})_3$	$103/_{0,4}$	$0,958_4$	1,4742	25,8	26,0
$As(C_6H_{13})_3$	$131\text{-}2/_{0,6}$	$0,942_4$	1,4739	22,6	22,7

Rotation magnétique, susceptibilité et réfraction. — Dans le tableau II, nous avons rassemblé les valeurs de la rotation magnétique $[\rho]_M$ et de la susceptibilité χ_M moléculaires déterminées dans les conditions habituelles (12), ainsi que celles de la réfraction moléculaire R_M calculée à l'aide de la formule de Lorenz-Lorentz.

Tableau II.

AsR_3. R	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.	C_5H_{11}.	C_6H_{13}.
$[\rho]_M$ (µrad)	$1031,_4$	$1253,_0$	$1475,_0$	$1690,_8$	$1909,_0$
$10^6\chi_M$ (u. é. m.)	$-101,_3$	$-135,_5$	$-170,_3$	$-204,_4$	$-237,_8$
R_M (cm³)	42,55	56,69	70,61	84,54	98,51

On vérifie immédiatement que pour les trois propriétés envisagées les modules des groupements $-CH_2-$ sont pratiquement constants et voisins des valeurs habituelles 73 μrad, $-11,4.10^{-6}$ u. é. m. et 4,65 cm^3. Les valeurs obtenues pour les grandeurs moléculaires peuvent donc être utilisées pour calculer les modules imputables à la liaison arsenic-carbone.

D'une façon tout à fait analogue à celle qui a été proposée par Gallais et Voigt au cours de l'étude des liaisons du soufre [13], nous représenterons la rotation de la liaison (As—C) par le symbole [ρ] [(As/5) — (C/4)]. Dans ces conditions, la rotation magnétique moléculaire d'une trialcoylarsine peut s'écrire sous la forme

$$[\rho]\,(AsR_3) = 3[\rho]\,(R) + 3[\rho]\left(\frac{As}{5} - \frac{C}{4}\right) + 2[\rho]\,(e)_{As},$$

$[\rho]\,(e)_{As}$ représentant la rotation d'un électron de valence de l'atome d'arsenic demeuré libre, c'est-à-dire une constante qui, en l'état actuel des choses, ne peut être évaluée.

L'aimantation et la réfraction moléculaires peuvent naturellement être exprimées par des équations analogues.

Les contributions des restes R sont calculées à partir des modules déjà proposés :

$$\left(\frac{C}{4} - H\right):\ [\rho] = 27,2_5\,\mu\text{rad};\quad \chi = -4,25.10^{-6}\,\text{u. é. m.};\quad R = 1,676\,\text{cm}^3;$$

$$\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right):\ [\rho] = 18,5_0\,\mu\text{rad}\ ([14]);\quad \chi = -2,90.10^{-6}\,\text{u. é. m.}\ ([15]);\quad R = 1,296\,\text{cm}^3\ ([16]).$$

Dans ces conditions, on obtient pour les modules de la liaison As—C les valeurs indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III.

AsR_3. R	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.	C_5H_{11}.	C_6H_{13}.
$[\rho]\left(\frac{As}{5} - \frac{C}{4}\right) + \frac{2}{3}[\rho](e)_{As}$	$189,_0$	$189,_9$	$190,_9$	$189,_8$	$189,_5$
$\chi\left(\frac{As}{5} - \frac{C}{4}\right) + \frac{2}{3}\chi(e)_{As}$	$-9,6_1.10^{-6}$	$-9,6_1.10^{-6}$	$-9,8_1.10^{-6}$	$-9,7_9.10^{-6}$	$-9,5_2.10^{-6}$
$R\left(\frac{As}{5} - \frac{C}{4}\right) + \frac{2}{3}R(e)_{As}$	$4,5_1$	$4,5_7$	$4,5_6$	$4,5_6$	$4,5_7$

On constate que, pour les trois propriétés, les modules ainsi déterminés sont pratiquement constants et qu'on peut attribuer à la liaison As—C les valeurs moyennes suivantes de rotation, d'aimantation et de réfraction ($\lambda = 0,5780\ \mu$; $t = 20°C$) :

$$\left(\frac{As}{5} - \frac{C}{4}\right):\ [\rho] = 190 - \frac{2}{3}[\rho]\,(e)_{As}\,\mu\text{rad};$$

$$\chi = -9,7.10^{-6} - \frac{2}{3}\chi\,(e)_{As}\,\text{u. é. m.};$$

$$R = 4,5_6 - \frac{2}{3}R\,(e)_{As}\,\text{cm}^3.$$

Le domaine de la réfraction offre seul la possibilité de comparer nos résultats à d'autres, en l'espèce à ceux obtenus par Gillis et par Kamaï et Chernokal'skii. Ces auteurs attribuent à la liaison arsenic-carbone des modules de réfraction égaux respectivement à 4,52 (17) et 4,51 $\pm$ 0,08 cm^3 (18) avec lesquels nos propres déterminations sont en bon accord.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) E. Gryszkiewicz-Trochimowski, *Roczniki Chem.*, 8, 1928, p. 250.
(2) R. N. Meals, *J. Org. Chem.*, 9, 1944, p. 211.
(3) Brit. Pat. n° 768.765 (Kali-Chemie), 10 février 1957.
(4) Brit. Pat. n° 820.146 (Kali-Chemie), 16 septembre 1959.
(5) R. S. Dickson et B. O. West, *Australian J. Chem.*, 15, 1962, p. 710.
(6) W. Stamm et A. Breindel, *Angew. Chem.*, 76, (2), 1964, p. 99.
(7) W. J. C. Dyke et W. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 2426.
(8) J. Seifter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 530.
(9) G. Kamaï et B. D. Chernokal'skii, *Trudy Kazan. Khim.-Tekhnol. Inst. im. S. M. Kirova*, n° 26, 1959, p. 117 (d'après *Chem. Abstr.*, 54, 1960, 24 346 *a*).
(10) L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin et B. N. Strunin, *Izv. Akad. Nauk S. S. S.R., Otd. Khim. Nauk*, 1962, p. 2002.
(11) A. J. Ewins, *J. Chem. Soc.*, 109, 1916, p. 1355.
(12) J. P. Laurent, *Ann. Chim.*, [13], 6, 1961, p. 677.
(13) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1935.
(14) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(15) P. Pascal, F. Gallais et J. F. Labarre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.
(16) A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.
(17) R. G. Gillis, *Australian Defence Standards Laboratories*, Note technique n° 51, juillet 1959.
(18) G. Kamaï et B. D. Chernokal'skii, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 149 (4), 1963, p. 850.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de « l'état réel » des liaisons σ de quelques molécules du phosphore tricoordonné.* Note (*) de MM. **Jean-François Labarre, Philippe de Loth** et Mme **Marie-Claire Labarre**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons utilisé la méthode récemment proposée par l'un d'entre nous en collaboration avec Gallais et Voigt ([1]) pour l'étude de l'état réel (proportion de caractère ionique I) des liaisons σ d'une quarantaine de molécules du type P (XYZ).

Le tableau I rassemble les résultats obtenus et appelle les remarques suivantes :

1° I_{P-X} varie relativement peu en fonction des ligands Y et Z (de 0,32 à 0,36 pour I_{P-F} par exemple).

2° La charge portée par l'atome de phosphore (Q_P) diminue parallèlement aux électronégativités de X, Y et Z. Ce résultat, au demeurant assez logique, est en désaccord avec celui obtenu par Mavel ([2]) qui utilise une méthode de Hückel non améliorée pour calculer la répartition des charges dans des molécules telles que $P(CH_3)_3$, $P(CH_3)(OCH_3)_2$, $P(OCH_3)_3$, $P(SCH_3)_3$ et $P[N(CH_3)_2]_3$.

3° Notre méthode de calcul conduit par ailleurs à attribuer une *polarité relativement faible à une liaison entre deux atomes dont les électronégativités sont très différentes*. Ceci est dû au fait que nous utilisons la formule de Pauling modifiée ([3]) :

$$I = 1 - e^{-0,18\,\Delta x^2},$$

au lieu et place de celle, plus ancienne :

$$I = 1 - e^{-0,25\,\Delta x^2}.$$

Les transferts de charges que nous calculons ainsi sont systématiquement très inférieurs à ceux qu'on pourrait obtenir par une méthode du type de celle d'Hoffmann ([4]). Néanmoins, un calcul très élaboré tout récemment publié par Whitehead et coll. (« S.G.O.B.E. method ») ([5]) semble montrer que nos résultats sont plus proches de la réalité que ceux obtenus par une méthode de Hückel, même améliorée : dans le tableau II on trouvera en effet, à titre d'exemple, les charges effectives Q_C et Q_H calculées pour la molécule de méthane par les méthodes d'Hoffmann, de Whitehead et de Gallais.

4° Le tableau I montre de plus que l'électronégativité effective, x_P^{eff}, du phosphore dans les molécules étudiées varie au plus de 2,10 à 2,38, ce qui est en désaccord avec les résultats obtenus par Beg ([6]) qui utilise, pour

TABLEAU I.

Composé.	I_{P-F}.	I_{P-O}.	I_{P-Cl}.	I_{P-N}.	I_{P-Br}.	I_{P-S}.	I_{P-C}.	Q_P.	x_P^{eff}.
PF_3	0,321	–	–	–	–	–	–	+0,963	2,38
$P(OR)F_2$	0,331	0,167	–	–	–	–	–	+0,829	2,35
$PClF_2$	0,340	–	0,069	–	–	–	–	+0,749	2,32
$P(NR_2)F_2$	0,340	–	–	0,067	–	–	–	+0,747	2,32
$P(OR)_2F$	0,339	0,172	–	–	–	–	–	+0,683	2,32
PRF_2	0,324	–	–	–	–	–	0,005	+0,653	2,34
$P(OR)_3$	–	0,191	–	–	–	–	–	+0,573	2,27
PCl_2F	0,359	–	0,081	–	–	–	–	+0,521	2,26
$P(NR_2)_2F$	0,360	–	–	0,079	–	–	–	+0,518	2,26
$PCl(OR)_2$	–	0,198	0,085	–	–	–	–	+0,481	2,24
$P(NR_2)(OR)_2$	–	0,198	–	0,083	–	–	–	+0,479	2,24
$PBr(OR)_2$	–	0,201	–	–	0,045	–	–	+0,447	2,23
$P(SR)(OR)_2$	–	0,193	–	–	–	0,014	–	+0,400	2,24
$PR(OR)_2$	–	0,193	–	–	–	–	0,013	+0,399	2,24
PR_2F	0,365	–	–	–	–	–	0,015	+0,395	2,23
$PCl_2(OR)$	–	0,204	0,089	–	–	–	–	+0,382	2,22
$P(NR_2)_2(OR)$	–	0,205	–	0,087	–	–	–	+0,379	2,22
$PBr_2(OR)$	–	0,212	–	–	0,051	–	–	+0,314	2,20
PCl_3	–	–	0,096	–	–	–	–	+0,288	2,19
$P(NR_2)Cl_2$	–	–	0,097	0,094	–	–	–	+0,288	2,19
$P(NR_2)_3$	–	–	–	0,096	–	–	–	+0,288	2,18
$P(NR_2)_2Cl$	–	–	0,097	0,093	–	–	–	+0,283	2,19
$P(SR)_2(OR)$	–	0,217	–	–	–	0,021	–	+0,259	2,18
$PR_2(OR)$	–	0,217	–	–	–	–	0,020	+0,257	2,18
$P(SR)Cl_2$	–	–	0,102	–	–	0,023	–	+0,227	2,17
$P(SR)(NR_2)_2$	–	–	–	0,100	–	0,023	–	+0,223	2,17
$PR(NR_2)_2$	–	–	–	0,100	–	–	0,021	+0,221	2,16
$PRCl_2$	–	–	0,099	–	–	–	0,020	+0,218	2,17
PBr_3	–	–	–	–	0,060	–	–	+0,180	2,15
$P(SR)_2Cl$	–	–	0,107	–	–	0,025	–	+0,157	2,15
$P(SR)_2(NR_2)$	–	–	–	0,104	–	0,025	–	+0,154	2,15
PR_2Cl	–	–	0,106	–	–	–	0,023	+0,152	2,15
$PR_2(NR_2)$	–	–	–	0,103	–	–	0,024	+0,151	2,15
$P(SR)_3$	–	–	–	–	–	0,028	–	+0,084	2,12
$PR(SR)_2$	–	–	–	–	–	0,028	0,026	+0,082	2,12
$PR_2(SR)$	–	–	–	–	–	0,028	0,026	+0,080	2,12
PR_3	–	–	–	–	–	–	0,026	+0,078	2,12
PH_3	–	–	–	–	–	–	–	0	2,10

TABLEAU II.

	Hoffmann.	Gallais.	Whitehead.
Q_C	−0,532	−0,100	−0,060
Q_H	+0,133	+0,025	+0,015

le calcul de x_P^{eff}, une formule analogue à celle proposée par Kagarise (7) pour l'évaluation de l'électronégativité x_G des groupes C (XYZ) :

$$x_G = \frac{x_C}{2} + \frac{1}{6}(x_X + x_Y + x_Z).$$

Or nous avons déjà discuté de manière critique la validité de cette relation (1).

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 761.
(2) G. MAVEL, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1191.
(3) L. PAULING, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 361.
(4) R. HOFFMANN, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1397.
(5) M. A. WHITEHEAD, N. C. BAIRD et M. KAPLANSKY, *Theor. Chim. Acta*, 3, fasc. 2, 1965, p. 135.
(6) A. A. BEG, *The Scientist*, 7, 1964, p. 37.
(7) R. E. KAGARISE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1377.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacements des bandes d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ des ions NO_2^- et NO_3^- sous l'influence de divers cations, en solution aqueuse.* Note (*) de Mme **Nicole Arnal** et M. **Pierre Viallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le déplacement des bandes d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ des ions NO_2^- et NO_3^- sous l'influence de concentrations croissantes de divers cations est relié au point de fusion et au spectre d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ du cristal.

Les ions nitrate et nitrite présentent en solution à l'état fondu et à l'état cristallin, deux bandes d'absorption caractéristiques : l'une d'elles, située aux environs de 2100 Å, est attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et présente un coefficient d'extinction moléculaire élevé; la seconde située vers 3 000 Å pour les ions NO_3^- et vers 3 500 Å pour les ions NO_2^- serait due à une transition $n \rightarrow \pi^*$, l'électron « optique » étant situé, dans l'état fondamental, sur l'oxygène dans le premier cas, sur l'azote dans le second. Ce sont les déplacements de cette seconde bande d'absorption sous l'influence de divers cations qui font l'objet de cette publication.

De nombreux auteurs ont entrepris des travaux analogues en particulier sur les déplacements du spectre de l'ion I^- ([1]). D'une façon générale ils introduisent les cations perturbateurs accompagnés d'un anion différent de celui qu'ils étudient. Les résultats obtenus ainsi diffèrent suivant la nature de cet anion. L'introduction d'un troisième type d'ions dans la solution complique les résultats expérimentaux et rend l'interprétation théorique plus difficile.

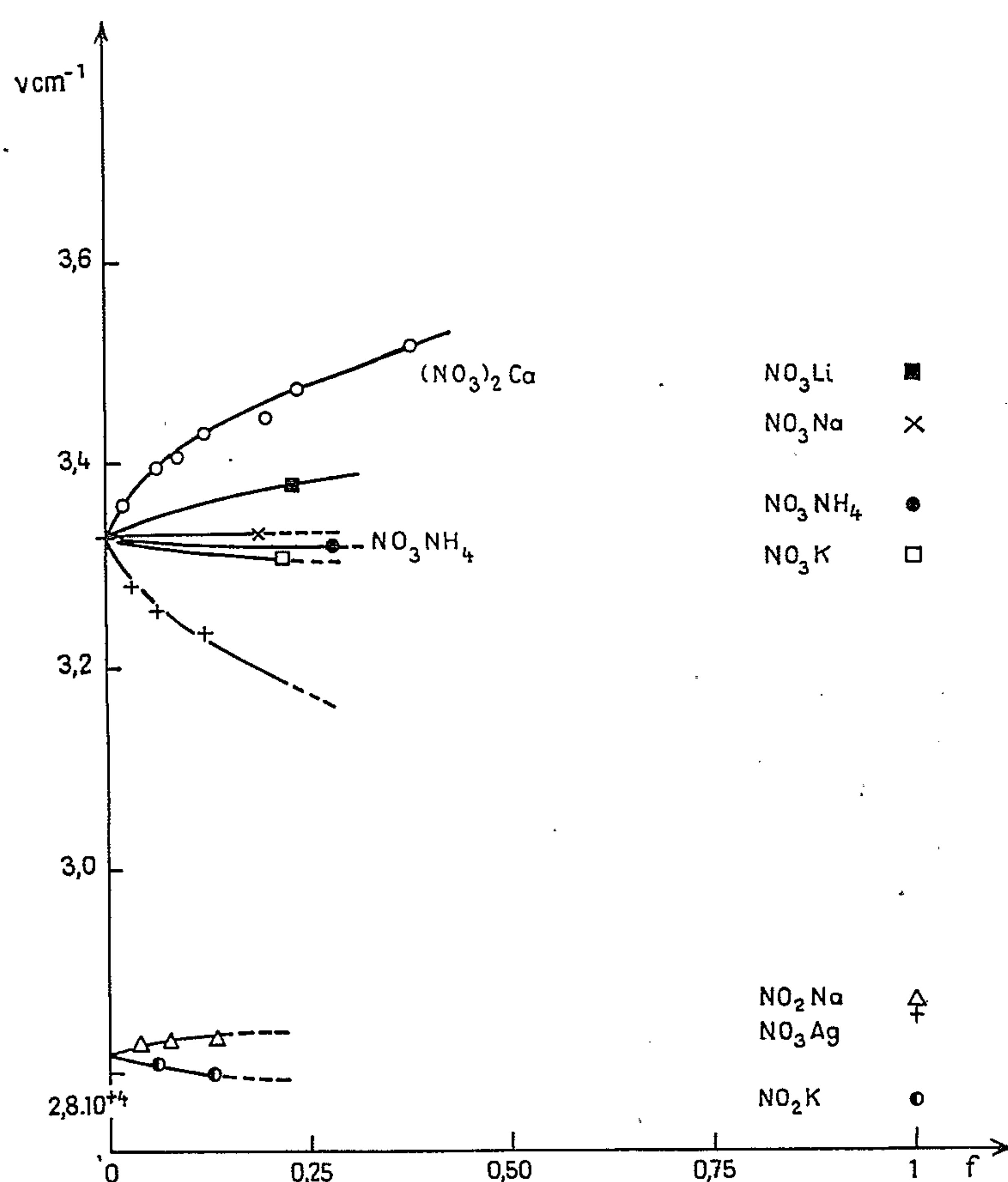
Nous avons tenté de nous affranchir de cet inconvénient en étudiant des solutions de concentrations différentes en nitrates ou nitrites en utilisant des cuves d'épaisseur d'autant plus faible que la concentration était plus élevée.

T (°C).	Sels.	Position du maximum d'absorption. Solution diluée (0,1 M) (Å).	C = 5 M.	Sel cristallisé (Å).
170......	NO_3NH_4	3 010	3 010	2 980
212......	NO_3Ag	3 010	3 095	3 490
255......	NO_3Li	3 010	3 000	2 850
307......	NO_3Na	3 010	3 010	2 905
334......	NO_3K	3 010	3 030	3 020
561......	$(NO_3)_2Ca$	3 010	2 895	2 730
271......	NO_2Na	3 550	3 540	3 485
387......	NO_2K	3 550	3 570	3 610

En solution aqueuse suffisamment diluée tous les nitrates présentent le même spectre d'absorption; il en est de même pour les nitrites. Lorsque la concentration augmente on observe un déplacement continu

du spectre d'absorption, différent suivant la nature du cation. En général ce déplacement s'effectue vers les courtes longueurs d'onde. Le tableau ci-dessus montre que lorsque le déplacement est faible il s'agit de sels à point de fusion bas et que, au contraire, un déplacement important ne se produit que pour des sels à point de fusion élevé.

Cette corrélation avec la structure du sel cristallisé se manifeste aussi par comparaison de nos résultats avec les résultats de Ubbelohde et coll. [(2), (3)].



Ces auteurs ont en effet étudié les spectres d'un certain nombre de nitrates et nitrites cristallisés à point de fusion bas. La figure ci-dessus montre que, dans tous les cas, l'évolution du spectre en fonction de la concentration de la solution aqueuse s'effectue de façon à tendre vers le spectre d'absorption du sel correspondant. On observera en particulier les déplacements dans des sens différents du spectre des solutions de NO_2K et NO_2Na. De même le cas des solutions de NO_3Ag est tout à fait remarquable. En effet on observe un déplacement très important vers les grandes longueurs d'onde, qui doit certainement être relié à la position anormale à première vue du spectre d'absorption de NO_3Ag à l'état cristallin. Il est essentiel de noter qu'il ne s'agit pas d'un cas analogue à celui observé

par Chedin ([4]) pour les solutions aqueuses concentrées de NO_3H, mais qu'on observe dans tous les cas un déplacement continu de la bande d'absorption.

Il semble donc qu'on n'ait pas à faire intervenir ici un phénomène d'association conduisant à une nouvelle espèce définie ayant sa propre courbe d'absorption. Le déplacement observé paraît plutôt être le reflet d'un passage continu d'un domaine de concentration où les interactions anion-eau prédominent, à un domaine où les interactions anion-cation prennent de plus en plus d'importance. La liaison entre l'état d'ion en solution et l'état fondu paraît donc réalisable au moins pour les sels à point de fusion bas.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) G. Stein et A. Treinin, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1394.

([2]) B. Cleaver, E. Rhodes et A. R. Ubbelohde, *Discuss. Faraday Soc.*, n° 38, 1961, p. 22-31.

([3]) B. Cleaver, E. Rhodes et A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), Sec. A, 276, 1963, p. 437-452.

([4]) J. Chedin, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 109.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences, Chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'adsorption d'anions inorganiques en présence d'anions organiques.* Note (*) de Mmes **Yolande Hendrikx**, **Anna Luzzati** et **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de l'adsorption de l'anion inorganique $PoCl_6^{2-}$ à la surface des solutions de bromure de lauryltriméthylammonium dans HCl 2N en présence d'octadécylsulfate de sodium.

Dans certaines conditions expérimentales l'anion organique entraîne une *augmentation* de l'adsorption des anions $PoCl_6^{2-}$ à la surface des solutions.

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption sélective des anions $PoCl_6^{2-}$ par les couches monomoléculaires ionisées du bromure de lauryltriméthylammonium (LNBr) [(1), (2)], nous ont incitées à entreprendre une étude (préliminaire) de l'influence de mélanges de LNBr et d'octadécylsulfate de sodium ($C_{18}SO_4Na$) sur l'intensité du rayonnement α émis par

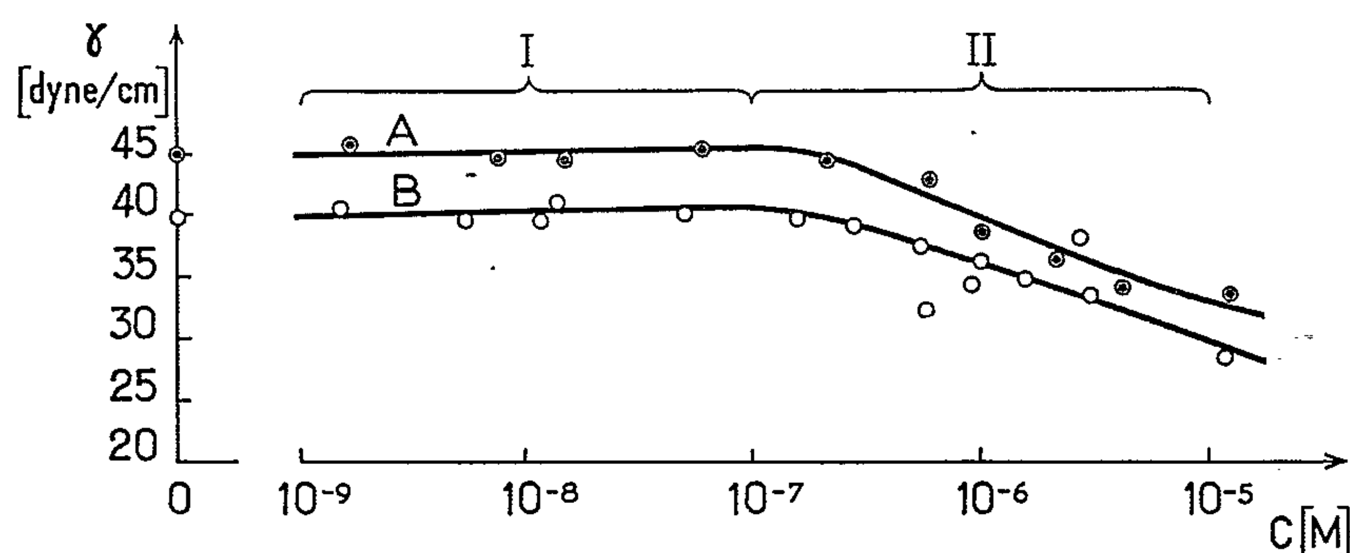


Fig. 1. — Tensions superficielles des solutions LNBr + $C_{18}SO_4Na$ (dans HCl 2 N) pour deux concentrations données de LNBr (A et B) en fonction de la concentration du $C_{18}SO_4Na$ en solution.

γ, tension superficielle [dyne/cm]; C, concentration du $C_{18}SO_4Na$ [M].

(A) Concentration LNBr : $4,6.10^{-4}$ M;

(B) Concentration LNBr : $8,5.10^{-4}$ M.

des solutions de $PoCl_6H_2$. Nous nous proposions d'examiner l'éventuelle compétition entre l'adsorption d'un anion organique à longue chaîne paraffinique, en l'occurrence l'anion $C_{18}SO_4^-$, et l'adsorption de l'anion inorganique $PoCl_6^{2-}$ à la surface de solutions de LNBr. On pouvait s'attendre à ce que les anions $C_{18}SO_4^-$, en s'adsorbant à la surface des solutions, déplacent les anions $PoCl_6^{2-}$, adsorbés à la surface de ces mêmes solutions.

Nous avions constaté par ailleurs que les anions $PoCl_6^{2-}$ n'étaient pas adsorbés à la surface d'une solution contenant uniquement du $C_{18}SO_4Na$.

L'objet de notre étude expérimentale était constitué par les solutions de LNBr + $PoCl_6H_2$ (dans HCl 2N) de concentrations données, addi-

tionnées de quantités variables de $C_{18}SO_4Na$. Nous avons mesuré parallèlement :

— les tensions superficielles γ des solutions $LNBr + C_{18}SO_4Na$;

— l'intensité I/2 [1] du rayonnement α émis dans un angle 2π par les couches superficielles à la surface de ces mêmes solutions, pour une concentration constante de $PoCl_6H_2$ incorporé.

Nous avons étudié deux séries de solutions de concentrations données de LNBr.

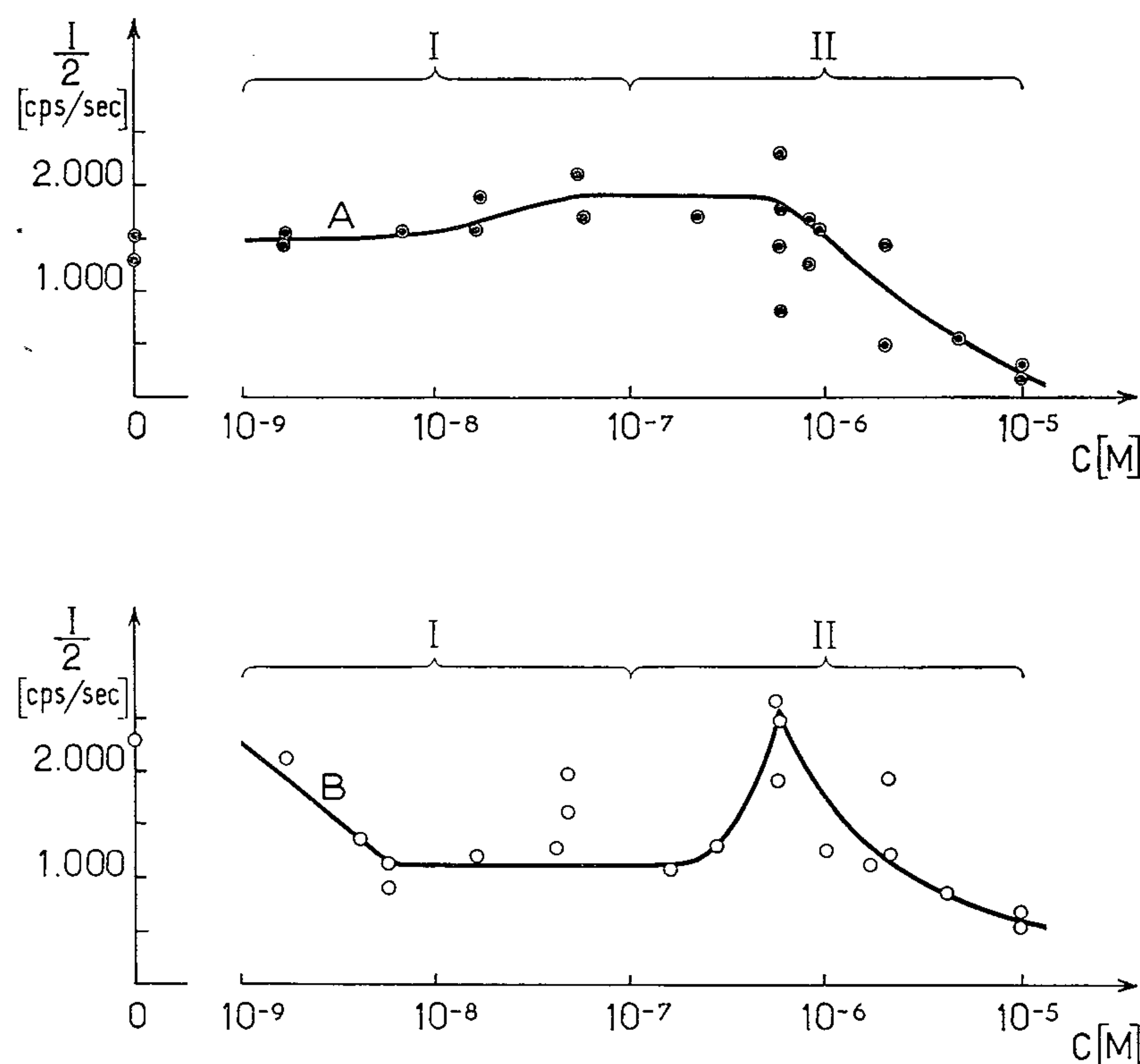


Fig. 2. — Intensité du rayonnement α émis par les systèmes $LNBr + C_{18}SO_4Na + PoCl_6H_2$ (dans HCl 2 N) pour deux concentrations données de LNBr (A et B) et à concentration constante de $PoCl_6H_2$, en fonction de la concentration du $C_{18}SO_4Na$ dans le système.

I/2, intensité du rayonnement α émis dans un angle 2π [cps/s];

C, concentration du $C_{18}SO_4Na$ [M].

(A) Concentration LNBr : $4,6.10^{-4}$ M; concentration $PoCl_6H_2$: $1,1.10^{-8}$ M;

(B) Concentration LNBr : $8,5.10^{-8}$ M; concentration $PoCl_6H_2$: $1,6.10^{-8}$ M.

Les résultats de ces études sont représentés sur les figures 1 et 2 (A et B).

Nous avons observé deux régions distinctes sur les courbes de la figure 1 :

— la première (I) qui correspond aux solutions diluées de $C_{18}SO_4Na$ de tension superficielle pratiquement constante pour lesquelles il n'y aurait apparemment pas d'adsorption [3] des anions $C_{18}SO_4^-$ à la surface des solutions;

— la seconde (II) correspond aux solutions un peu plus concentrées de $C_{18}SO_4Na$ en solution. La variation rapide de la tension superficielle indiquerait une adsorption [3] des anions $C_{18}SO_4^-$ à la surface des solutions.

De l'examen de la figure 2 (A et B) est apparu que, pour la région I, la compétition entre les anions $PoCl_6^{2-}$ et les anions $C_{18}SO_4^-$ avait lieu selon des lois qui semblaient être déterminées par les densités superficielles des cations LN^+ adsorbés. Dans les deux cas considérés (A et B) l'*élévation* de la concentration des anions $C_{18}SO_4^-$ en solution pouvait parfois entraîner une *augmentation* de l'adsorption des anions $PoCl_6^{2-}$.

A priori ce résultat était assez surprenant. Tout se passait comme si, dans certaines conditions expérimentales, les anions $C_{18}SO_4^-$ non seulement ne jouaient pas le rôle d'un « inhibiteur » pour l'adsorption des anions $PoCl_6^{2-}$, mais bien au contraire « activaient » cette dernière.

Or, à partir de l'étude de l'adsorption sélective des anions $PoCl_6^{2-}$ par es couches monomoléculaires ionisées du LNBr [2] nous avions déduit un facteur de séparation $S_{Cl^-}^{PoCl_6^{2-}}$ très élevé (de l'ordre de 10^5). Nous avions conclu que cette adsorption ne pouvait pas être le résultat d'interactions de nature électrostatique seules.

Le phénomène observé dans le présent travail nous apporte la confirmation de cette première conclusion. Il met en évidence le rôle prédominant joué par les interactions de nature non électrostatique lors de l'adsorption des espèces chargées électriquement, par des surfaces chargées également.

Peut-être ce type de phénomène se produit-il aussi lors du passage des ions à travers les membranes biologiques.

Ce travail préliminaire est à l'origine de l'étude approfondie des systèmes pour lesquels la mesure des taux d'adsorption des divers constituants de la région superficielle est possible (Mme Anne Luzzati).

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) L. Ter-Minassian-Saraga et A. Luzzati, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 481.

(2) Y. Hendrikx, A. Luzzati et L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1351.

(3) Selon l'équation de Gibbs [4] l'adsorption est proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe.

(4) J. W. Gibbs, *Scientific Papers*, 1, 1878, p. 219-237.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie physique,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Propriétés catalytiques de la thorine dans la conversion de l'oxyde de carbone.* Note (*) de Mme **Michèle Breysse**, MM. **Bernard Claudel**, **François Juillet**, **Bernard Mentzen** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

Nous avons montré que la thorine engendrée par la décomposition thermique de l'oxalate et du formiate de thorium hydratés est un catalyseur de conversion de l'oxyde de carbone, cette catalyse pouvant intervenir au cours même de la décomposition.

L'étude des réactions secondaires intervenant au cours de la thermolyse d'un sel minéral peut mettre en évidence certaines propriétés catalytiques des phases solides engendrées, vis-à-vis des gaz primaires de décomposition.

C'est ainsi que par analyse thermique différentielle nous avons montré [(1), (2)] que lors de la décomposition de l'oxalate de thorium en présence d'oxygène, l'oxyde ThO_2 formé catalysait l'oxydation de CO dégagé.

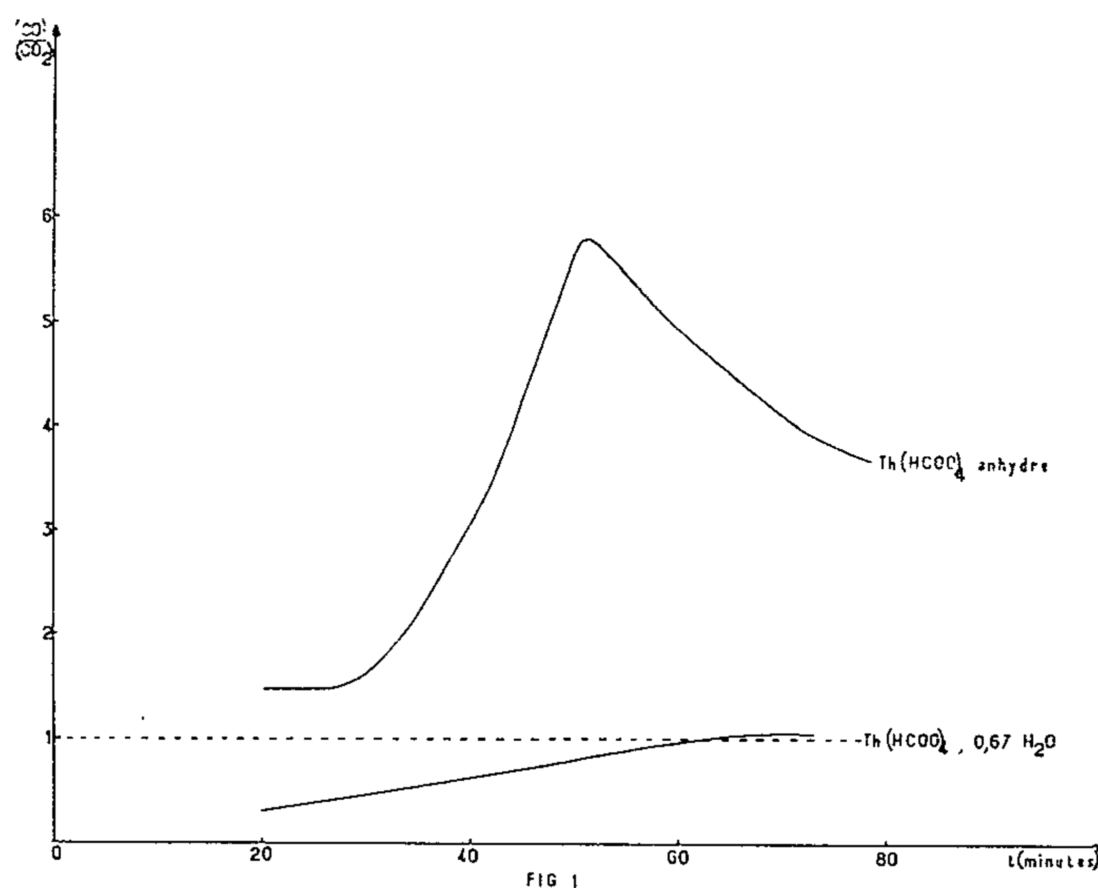


FIG 1

Récemment Pannetier et Djega-Mariadassou (3) ont trouvé de l'hydrogène dans les gaz de décomposition de l'oxalate de zinc hydraté, et ont attribué sa formation à la conversion de CO par l'eau d'hydratation résiduelle.

L'oxalate de thorium hydraté doit se comporter de manière analogue, puisque, chauffé à l'air, il ne perd la dernière molécule d'eau qu'à une température où intervient déjà sa décomposition proprement dite (2). En effet, l'analyse chromatographique des gaz de décomposition, entraînés par un courant d'argon U (dont nous avons vérifié que la teneur en eau

est de l'ordre de 5.10^{-6}) nous a permis de confirmer la présence d'hydrogène : à 360°, les gaz sortants titrent 7,5 vol d'hydrogène pour 92,5 vol d'oxyde de carbone. Lorsqu'on opère sur un échantillon d'oxalate anhydre obtenu par traitement sous vide à 100°C [2], cette teneur en hydrogène tombe dans les mêmes conditions à une valeur à peine supérieure à la limite de détection de l'appareillage. (Le fait qu'elle n'est pas nulle est sans doute dû à une réhydratation très partielle de l'échantillon, ou à la présence d'eau adsorbée par les parois des récipients.)

L'étude du formiate de thorium hydraté conduit à des conclusions similaires. L'analyse chromatographique des gaz issus de la décomposition isotherme à 291°C montre en effet que le rapport CO/CO_2, variable

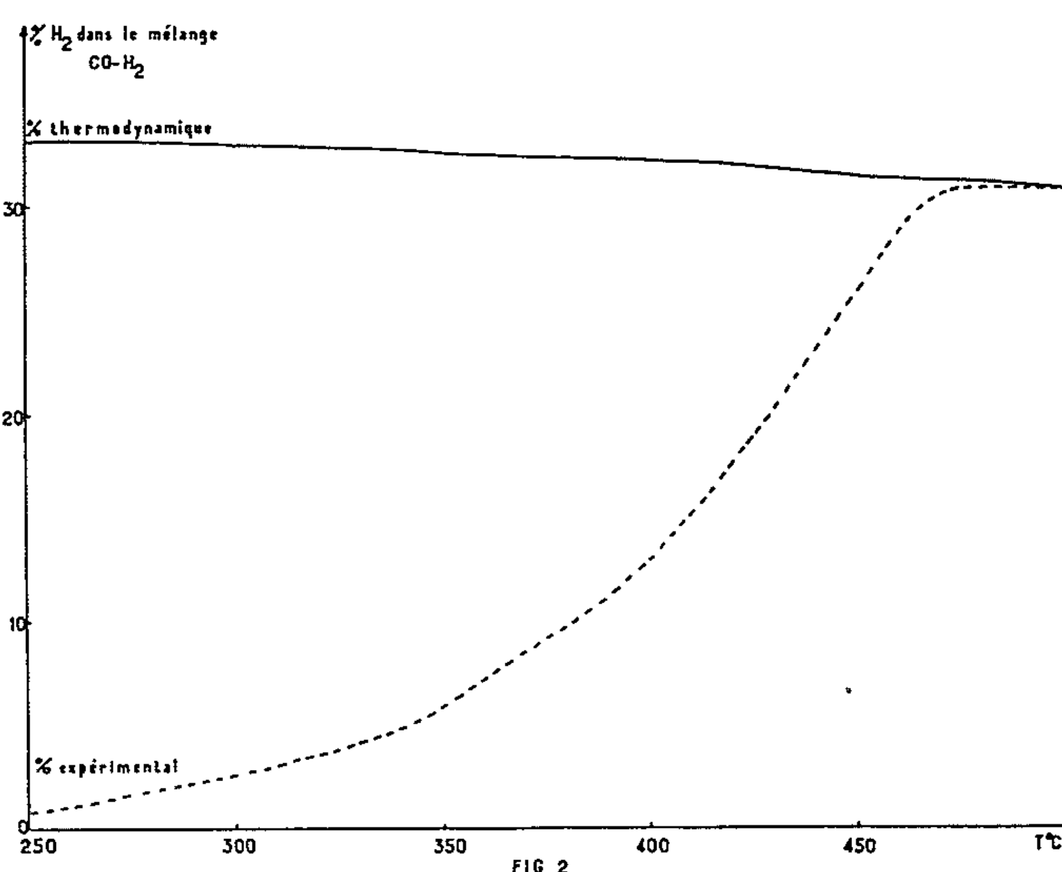


FIG 2

en fonction du temps, dépend de la teneur en eau du sel initial, il augmente, toutes choses égales d'ailleurs, lorsque cette teneur diminue (*fig.* 1). Nous avons par ailleurs observé dans ce cas que l'utilisation comme gaz vecteur d'azote saturé d'eau à la température ambiante conduit à des valeurs inférieures de ce rapport.

Il était néanmoins indispensable de vérifier directement que la thorine issue de la décomposition soit de l'oxalate, soit du formiate, exerce bien une action catalytique suffisamment rapide sur la conversion de CO dans le domaine de température où a lieu cette décomposition. A cette fin, nous avons fait circuler sur de la thorine obtenue par calcination à 500° de l'oxalate et maintenue à des températures variant de 250 à 500°C, un mélange gazeux dont la composition initiale est la suivante :

Argon	0,872 atm
Oxyde de carbone	0,096 »
Eau	0,032 »

La vitesse spatiale horaire était de 1650 h^{-1}, ce qui correspond à un temps de contact de 2 s environ. Des prises d'essai du gaz issu du réacteur ont été analysées par chromatographie. Les résultats sont indiqués par le tableau I et la figure 2 (la précision expérimentale étant de l'ordre de 5 %) (tableau I et *fig.* 2).

TABLEAU I.

Température (°C).	$\frac{H_2}{H_2 + CO}$ dans le mélange final. Calculé pour l'équilibre.	Expérimental.
500	30,5	31
450	31,3	26
400	32,1	13
350	32,5	6
300	32,9	3
250	33,1	1

Nous en déduisons pour la conversion de CO catalysée par la thorine une énergie d'activation de 13 kcal/mole. Nous en concluons :

1° que cette réaction peut effectivement intervenir comme étape rapide dans le processus global de décomposition d'un sel comme l'oxalate, auquel correspondrait une énergie d'activation de 49 kcal/mole [4];

2° que la thorine peut être favorablement comparée à certains catalyseurs industriels, pour lesquels l'énergie d'activation est supérieure [5].

M. Disdier nous a donné son assistance technique dans la réalisation des analyses chromatographiques.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) B. CLAUDEL, M. PERRIN et Y. TRAMBOUZE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 107.
(2) B. CLAUDEL, *Thèse*, Lyon, 1962.
(3) G. PANNETIER et G. DJEGA-MARIADASSOU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 2089.
(4) O. K. SRIVASTAVA, *Thèse*, Bangalore (Inde), 1964.
(5) H. BOHLBRO, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 502.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
39, boulevard du 11-novembre 1918
et *Institut National des Sciences appliquées de Lyon,*
Laboratoire de Chimie de Préparation du Solide,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude expérimentale en courant sinusoïdal d'une réaction électrochimique avec adsorption des espèces réagissantes.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle** et M. **Francis Perdu**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction $Tl(Hg) \rightleftharpoons Tl^+$ a été étudiée sur la base d'un calcul théorique exposé précédemment. Dans le domaine de potentiel étudié les deux formes Tl^0 et Tl^+ apparaissent dans l'état adsorbé.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que l'impédance faradique d'une réaction électrochimique, $O + ne \rightleftharpoons R$, étant fonction de tous les processus partiels intervenant dans cette réaction, il est possible de déterminer la nature et les paramètres de chacun de ces processus à partir des valeurs expérimentales de l'impédance série équivalente, $R_r - j/\omega C_r$ (*fig.* 1) aux différentes fréquences.

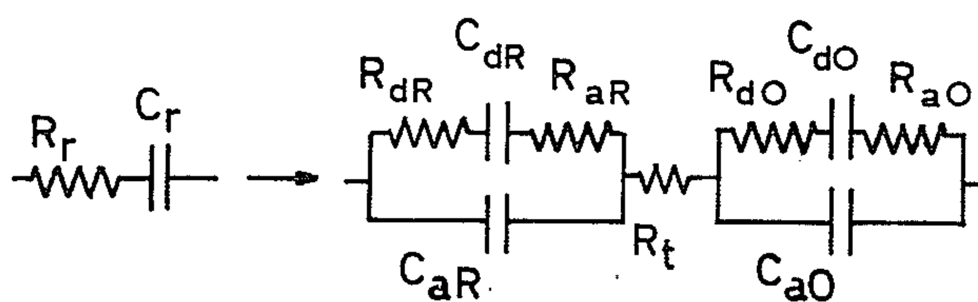


Fig. 1.

Nous avons étudié le système $Tl(Hg) \rightleftharpoons Tl^+ + e$ par la mesure de son impédance faradique en courant sinusoïdal. Les travaux de A. N. Frumkin et coll. ([2]) ont mis en évidence l'adsorption du thallium dans la double couche sous les deux formes, atomique ou ionique, suivant le domaine de potentiel considéré.

Le seul moyen, pour nous, de faire varier le potentiel des électrodes étudiées étant de faire varier les concentrations relatives des amalgames et des solutions, il n'a été possible d'explorer qu'un domaine de potentiel assez limité. Nos expériences, à 30°C, correspondent à des potentiels respectifs de — 635, — 567, — 503, — 436 mV/E. C. S., pour des amalgames de thallium de concentrations 1 %, 0,9 et 0,074 ‰, en poids et des solutions 10^{-3} M Tl^+ + 0,5 M H_2SO_4, et un amalgame 0,057 ‰ associé à une solution 10^{-2} M Tl^+ + 0,5 M H_2SO_4,.

L'impédance faradique a été mesurée pour des gouttes d'amalgame de surfaces voisines de 4 mm². Nous avons obtenu les courbes $\cotg\theta = R_r C_r \omega$ en fonction de $\omega^{1/2}$ de la figure 2 et les courbes R_r et $1/\omega C_r$ en fonction de $\omega^{-1/2}$ des figures 3 et 4 ([1]).

L'examen de ces courbes ($\cotg\theta < 1$, courbes $\cotg\theta$ présentant un minimum, $R_r < 1/\omega C_r$, à basses fréquences) fait apparaître l'adsorption

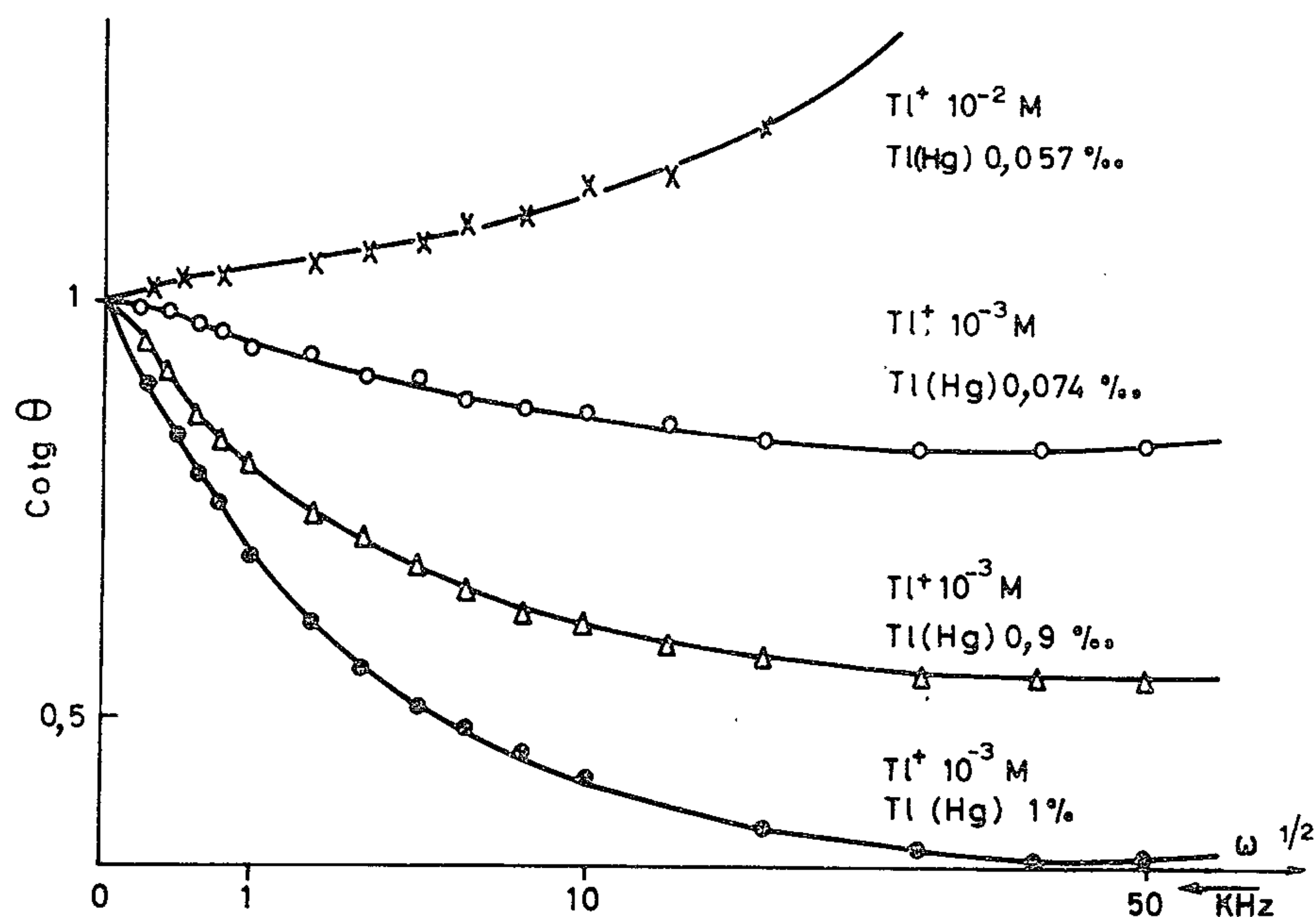


Fig. 2.

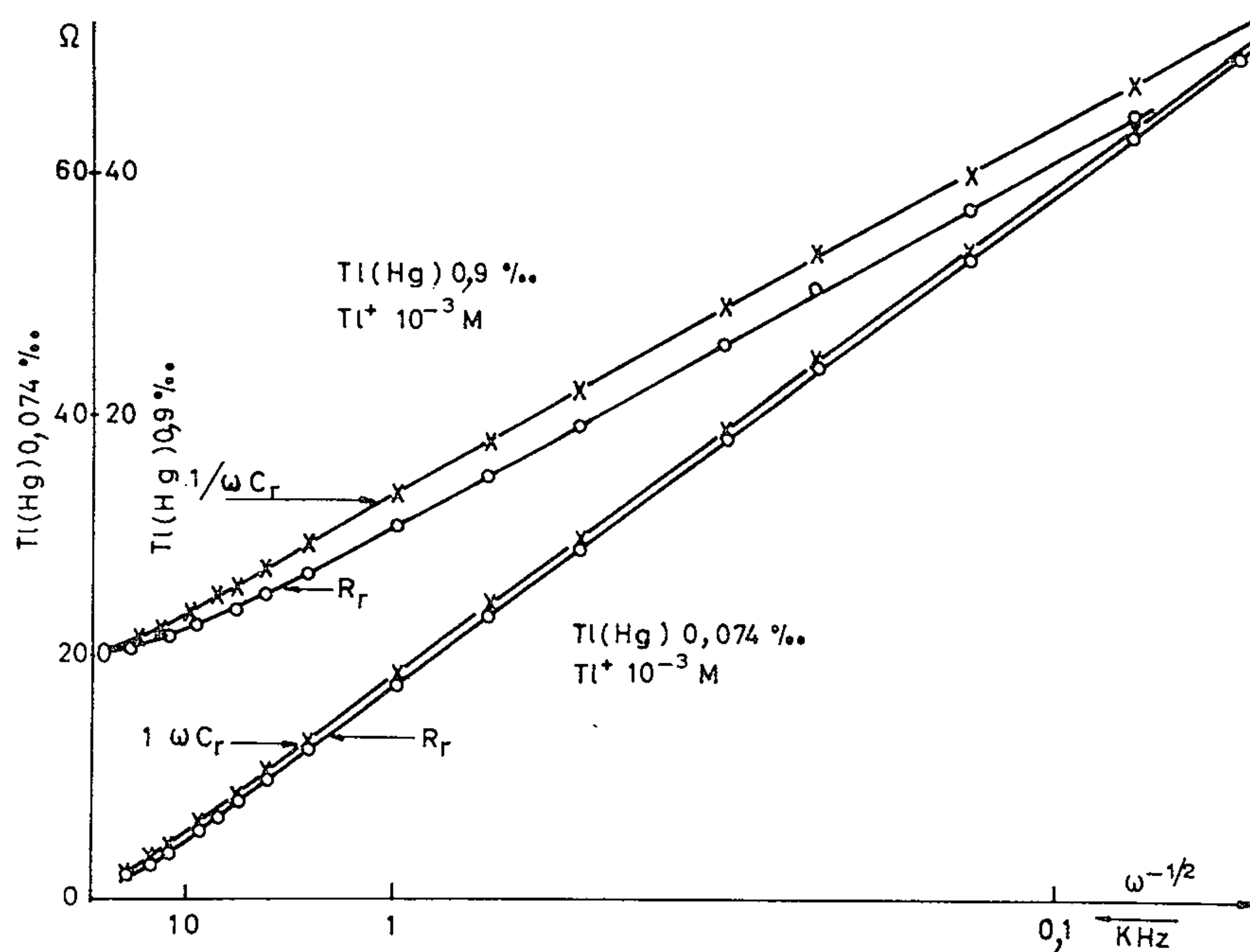


Fig. 3.

spécifique du thallium, sans pouvoir préciser si une seule ou les deux formes Tl^0 et Tl^+ sont adsorbées.

Nous avons décomposé l'impédance globale $R_r - j/\omega C_r$ suivant le schéma proposé (*fig.* 1). Nous obtenons : $I_a^0 = 0{,}43$ A/cm² et $I_a^0 = 0{,}67$ A/cm² pour les amalgames 0,074 et 0,057 ‰, ce qui est en

bon accord avec les valeurs connues [(3), (4)]. La vitesse de transfert de charges est donc très grande.

De même, comme nous l'avons calculé par la suite, la vitesse d'adsorption est très grande. Ce qui conduit à des résistances R_t, R_{a0}, R_{aR} très faibles.

En considérant le schéma de la figure 1, il est visible que c'est d'abord la valeur relative des impédances d'adsorption et de diffusion qui détermine l'impédance due à une espèce O ou R, et ensuite, c'est la valeur relative des impédances O par rapport à R qui intervient dans l'impédance totale. D'une part, les impédances d'adsorption auront une importance relative d'autant plus grande que les fréquences seront plus élevées. D'autre part, si l'on a une grande dissymétrie des concentrations, l'adsorption de l'espèce la plus diluée sera facilement mise en évidence alors que l'adsorption de l'espèce la plus concentrée n'apparaîtra que si elle est très lente.

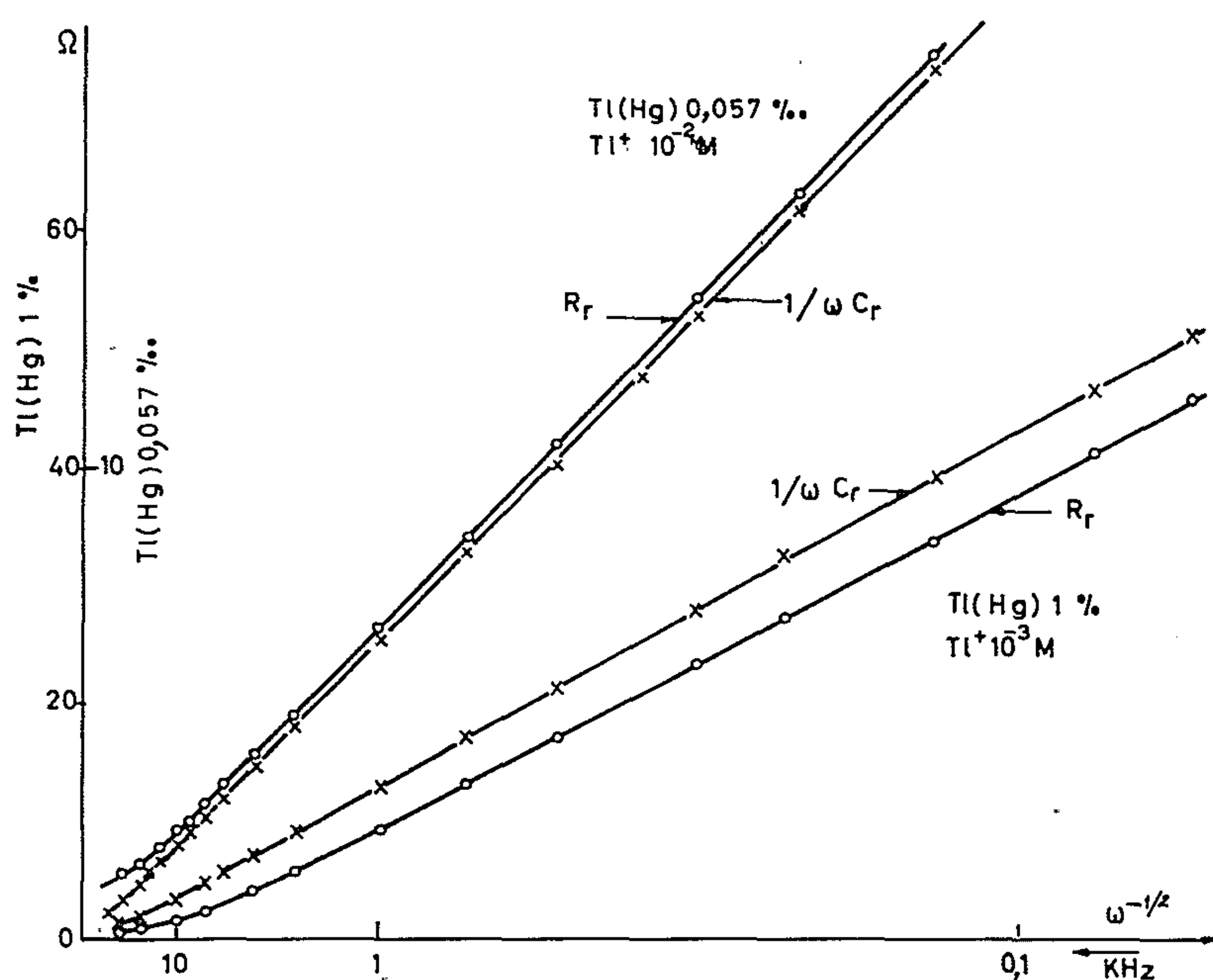


Fig. 4.

En utilisant le schéma de la figure 1 nous avons mis en évidence (tableau) l'adsorption du Tl^+ seul pour les amalgames les plus concentrés, alors que, pour les plus dilués, l'adsorption du Tl^0 et du Tl^+ apparaissent ensemble pour l'amalgame 0,074 ‰ et celle du Tl^0 apparaît seule pour l'amalgame 0,057 ‰ et la solution la plus concentrée. Les coefficients de diffusion D_0 et D_R ont été calculés (tableau I).

Les considérations exposées plus haut sur les rapports des diverses impédances sont confirmées par ces résultats. Mais, étant donné les potentiels correspondant aux différentes expériences et les valeurs des para-

TABLEAU I.

Amalgames.	C_R (Mol/l).	C_0 (Mol/l).	D_0 (cm²/s).	D_R (cm²/s).
1 %........	7,5 . 10^{-1}	10^{-3}	17,9 . 10^{-6}	–
0,9 ‰....	5,85 . 10^{-2}	10^{-3}	18,3 . 10^{-6}	10,4 . 10^{-6}
0,074 ‰...	4,91 . 10^{-3}	10^{-3}	17,9 . 10^{-6}	10,9 . 10^{-6}
0,057 ‰...	3,77 . 10^{-3}	10^{-2}	17,7 . 10^{-6}	10,6 . 10^{-6}

	$C_{a\,0}$ (μF/cm²).	$R_{a\,0}$ (Ω cm²).	$\frac{\partial \Gamma_0}{\partial C_0}$ (cm).	$\frac{\partial \Phi_0}{\partial C_0}$ (cm/s).	$C_{a\,R}$ (μF/cm²).	$R_{a\,R}$ (Ω cm²).	$\frac{\partial \Gamma_R}{\partial C_R}$ (cm).	$\frac{\partial \Phi_R}{\partial C_R}$ (cm/s).
1 %........	65	0,063	17,5 . 10^{-6}	4,3	–	–	–	–
0,09 ‰...	50	0,064	13,6 . 10^{-6}	4,2	–	–	–	–
0,074 ‰...	43	0,060	11,9 . 10^{-6}	4,7	107	0,064	5,9 . 10^{-6}	0,87
0,057 ‰...	–	–	–	–	132	0,045	9,7 . 10^{-6}	1,60

mètres cinétiques obtenues, on peut penser que les deux espèces sont adsorbées dans tous les cas. L'adsorption de l'espèce la plus concentrée, ne pouvant constituer un frein cinétique se trouve masquée.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(¹) A.-M. BATICLE et F. PERDU, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5285.

(²) A. N. FRUMKIN et A. GORODETZKAIA, *Z. Phys. Chem.*, 136, 1928, p. 451; A. N. FRUMKIN et F. J. SIRVES, *J. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 74; A. N. FRUMKIN et A. S. TITEVSKAYA, *Zh. Fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 485; A. N. FRUMKIN et N. S. POLYANOVSKAYA, *Zh. Fiz. Khim.*, 32, 1958, p. 157.

(³) J. E. R. RANDLES, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, E. Yeager, John Wiley and Sons, New York, 1961, p. 209.

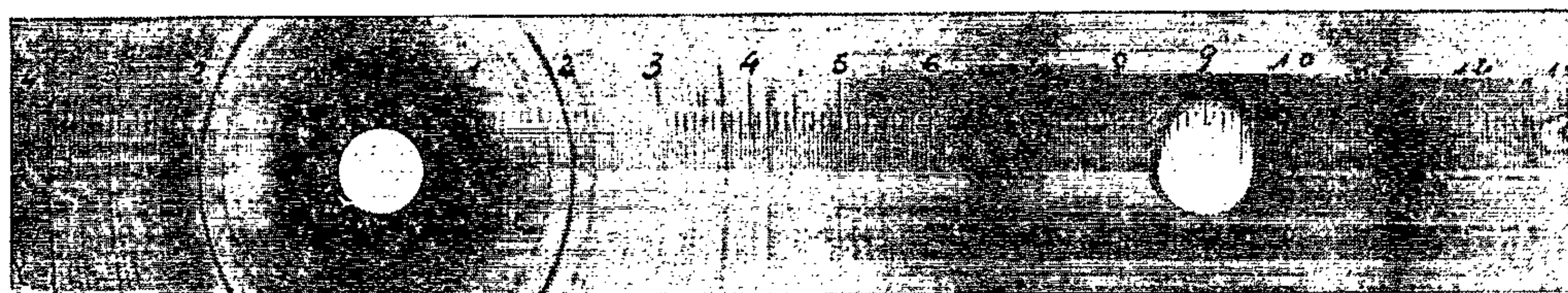
(⁴) G. C. BARKER, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, E. Yeager, John Wiley and Sons, New York, 1961, p. 209.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude aux rayons X de l'amalgame de cuivre saturé.* Note (*) de Mme **Felisa Chao** et M. **Max Costa**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude aux rayons X nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un composé cuivre-mercure dans un amalgame saturé de cuivre. Ce travail confirme donc les résultats précédemment obtenus.

Une Note précédente (1) nous a permis de mettre en évidence une évolution de l'amalgame de cuivre saturé (concentration supérieure à 6.10^{-3} moles/l) et, en particulier, la dissolution anodique à courant constant de cet amalgame nous a montré qu'au cours du temps on pouvait observer une diminution de l'activité du cuivre de l'anode et l'apparition d'un palier de potentiel nouveau que nous avons attribuée à la formation d'un composé cuivre-mercure.



Des résultats analogues ont été trouvés, dans le cas d'autres métaux faiblement solubles dans le mercure (Co, Ni, Mn) par Kemula et coll. [(2), (3)]. Ces auteurs ont montré sur des polarogrammes anodiques la disparition progressive des pics du métal dissous dans le mercure et l'apparition d'autres pics à des potentiels plus positifs, ce qu'ils expliquent par la formation de composés intermétalliques. Cette interprétation a été contestée par Krasnova et Zebreva (4) qui ont repris l'étude sur le manganèse et attribuent l'apparition des nouveaux pics au déplacement de ce métal par des ions métalliques existant à l'état de traces dans la solution.

Nous avons voulu confirmer notre interprétation des expériences précédentes en effectuant une étude aux rayons X de l'amalgame saturé. Nous avons donc réalisé des clichés Debye-Scherrer (*figure*) dans les conditions suivantes (5) :

Bloc cristallographique Philipps;
Anticathode de cuivre;
Intensité : 25 mA;
Tension : 30 kV;
Filtre : nickel;
Temps de pose : 7 h.

L'échantillon utilisé est obtenu en pressant un amalgame sursaturé afin d'éliminer la phase liquide qui empêche l'obtention de bons clichés. La pâte ainsi obtenue est collée sur un bâtonnet de verre qui sert de support.

Les paramètres cristallographiques déduits de ces clichés concordent parfaitement avec ceux du composé cuivre-mercure figurant sur la fiche A. S. T. M. (4-0811). Il faut noter que l'étude cristallographique de l'alliage cuivre-mercure ([6]) met en évidence une seule phase intermédiaire mais que la composition de celle-ci est mal définie. Les formules les plus généralement proposées sont CuHg ou Cu_4Hg_3.

Nous pouvons donc dire en conclusion que l'étude aux rayons X de l'amalgame de cuivre saturé confirme bien l'étude électrochimique ([1]) : le palier observé dans le cas de la dissolution anodique d'un amalgame saturé vieilli est bien dû à l'existence d'un composé cuivre-mercure.

Nous pensons que les divergences qui apparaissent entre les travaux ([3]) et ([4]) sont dues à des différences entre les concentrations des amalgames étudiés, les conditions expérimentales décrites dans ces articles ne donnant aucune précision sur ce point.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) F. CHAO et M. COSTA, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 990.

([2]) W. KEMULA et Z. GALUS, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 8, 1959, p. 729.

([3]) W. KEMULA et Z. GALUS, *Roczniki Chemii*, 36, 1962, p. 1223.

([4]) I. E. KRASNOVA et A. I. ZEBREVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 38, 1964, p. 1675.

([5]) G. PESLERBE et J. FAUCONNIER, Communication personnelle.

([6]) W. B. PEARSON, *Handbook of lattice spacing and structure of metals and alloys*, Pergamon Press, 1958, p. 580.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'inhibition de la combustion du sodium liquide.* Note (*) de MM. **Jean-Robert Richard**, **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

On a simulé dans une coupelle chauffée à 430°C les conditions d'auto-inflammation et de combustion d'une goutte de sodium en lit et étudié systématiquement l'extinction de la flamme par le carbonate de sodium sec et par un mélange de carbonate et de stéarate de sodium. Ce dernier se révèle d'une nette supériorité assurant l'extinction immédiate pour un faible poids d'inhibiteur.

L'utilisation croissante des métaux liquides (en particulier sodium et alliages sodium-potassium) dans les échangeurs thermiques, leur inflammation spontanée et les dangers associés à leur emploi, nous ont amenés à mettre au point un modèle expérimental simulant les conditions d'inflammation spontanée d'une goutte de sodium liquide, et permettant l'étude d'un certain nombre de substances pulvérisées de composition et de granulométrie déterminées, susceptibles de conduire à l'inhibition de la combustion et à l'extinction de la flamme. Les substances suivantes ont été systématiquement essayées : l'oxalate de potassium anhydre, le chlorure et le borate de sodium, le mica, la silice, le graphite ainsi que le carbonate de sodium anhydre et ses mélanges avec le stéarate de sodium dont nous donnons les résultats.

Un four cylindrique isolé avec du kieselguhr chauffé par une résistance électrique permet de maintenir constante la température d'une coupelle en acier inoxydable dont le creuset de manipulation a la forme d'un cylindre ($d_{\text{int}} = 15$ mm; $h_{\text{int}} = 7{,}5$ mm). Cette coupelle qui s'encastre sur un support en acier doux peut être retirée et remplacée par une autre sans qu'il soit nécessaire d'arrêter le chauffage.

Sur la coupelle, à quelques centimètres au-dessus d'elle, se présente un tube en « pyrex » de même diamètre que la coupelle et servant de guide à la chute de l'inhibiteur pulvérisé étudié. Ce tube est fixé à la partie inférieure d'une vanne à tiroir, dans l'axe de l'orifice assurant la distribution de la poudre.

Le sodium solide est découpé sous pétrole à l'aide d'une guillotine, puis embouti à la dimension du creuset. Une fois l'échantillon déposé dans le creuset maintenu à température constante, le sodium fond et prend la forme d'une goutte. On note : le délai d'inflammation spontanée ou période d'induction t_1; l'instant où l'inhibiteur pulvérisé rencontre le sodium enflammé t_2; le temps nécessaire à l'extinction totale de la combustion t_3. Ces expériences sont effectuées avec 0,5 g de sodium.

Les flammes observées sont le résultat, dans toutes les expériences décrites, d'une inflammation spontanée avec une période d'induction diminuant quand la température s'élève.

La température du creuset est prise à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel de 0,5 mm placé dans la masse métallique à 0,8 mm du fond du creuset. Nous avons vérifié que le sodium une fois déposé sur la coupelle prenait en 1 s environ la température du creuset.

Les résultats que nous rapportons sont relatifs à la comparaison du carbonate neutre de sodium avec le mélange stéarate-carbonate de sodium en proportion équimoléculaire ainsi qu'avec le stéarate de sodium, à la température de 430°C pour un diamètre moyen de particules de l'ordre de 130 μ, l'influence du diamètre pour des grains de dimension comprise entre 50 et 300 μ n'ayant pas révélé une spécificité particulière de la dimension.

Le carbonate de sodium est couramment employé dans l'extinction des feux métalliques. L'addition de stéarate améliore considérablement l'efficacité en assurant, d'une part une meilleure couverture du film protecteur par suite du faible point de fusion du stéarate et par suite de son pouvoir « mouillant »; il intervient probablement d'autre part, par la rupture des chaînes longues de sa molécule, par un processus spécifique qu'il conviendrait de préciser.

La flamme que nous avons observée est représentative d'un phénomène de combustion par diffusion. Il s'agit d'une flamme nodulaire non sans analogie avec les flammes cellulaires rencontrées dans certaines conditions de la combustion en phase gazeuse. La diffusion du comburant (l'air) à l'interface du sodium en combustion, l'existence d'une phase condensée (oxydes) dans les résidus au fur et à mesure de l'avancement de la combustion conduisent à la propagation de la flamme d'un nodule à un autre, d'où la structure « compartimentée » qu'on observe.

Le tableau suivant résume les principaux résultats obtenus et la comparaison de trois des inhibiteurs utilisés.

T creuset : 430°C; $100\,\mu < d < 160\,\mu$.

	t_1 (s).	P (mg).	t_2 (s).	t_3 (s).
Carbonate de sodium.......	13	341	30	Pas d'extinction
	12	138	27	» »
	11	80	27	» »
Mélange carbonate-stéarate...	12	257	28	45
	12	133	25	Extinction immédiate
	10	88	23	» »
	10	80	23	» »
	10	56	23	Combustion totale
Stéarate de sodium..........	10	273	30	90
	12	194	30	65
	11	123	27	43
	10	95	35	25
	12	77	35	Extinction immédiate
	10	70	32	Combustion totale

On voit que le carbonate de sodium anhydre seul est incapable, dans nos conditions expérimentales, de conduire à l'extinction, même en quantité importante (340 mg), alors que le mélange de stéarate et de carbonate permet de déterminer une limite inférieure (quantité minimale nécessaire) se situant à 80 mg.

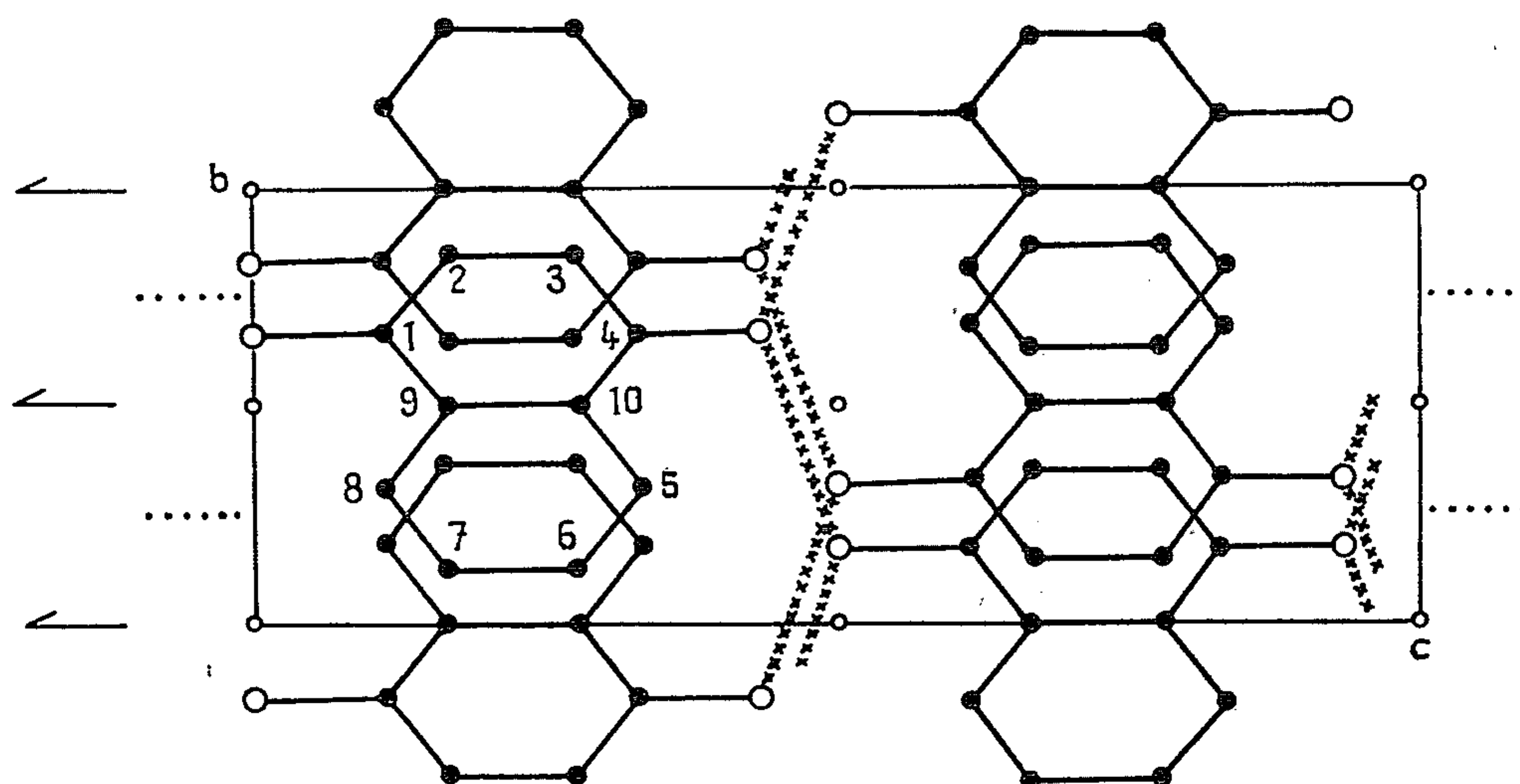
Il faut remarquer que le stéarate seul apparaît, en terme de masse minimale nécessaire à l'extinction, aussi efficace que le mélange carbonate-stéarate (masse de l'ordre de 80 mg pour la quantité de sodium utilisée 0,5 g à 430°C). Cependant, il faut signaler que le stéarate seul conduit à une inflammation secondaire due à ses produits de décomposition en présence de sodium, cette flamme étant d'autant plus importante et durant d'autant plus longtemps que la masse de stéarate est plus grande (temps t_3 du tableau); elle se substitue néanmoins instantanément à la flamme du sodium supprimant les fumées blanches et donnant une flamme « molle » facile à souffler. Le mélange carbonate-stéarate de sodium dans les proportions optimales que nous avons déterminées réalise une combinaison favorable des facteurs de l'extinction en réduisant cet effet secondaire pour la température considérée (430°C) du sodium liquide. A plus haute température et jusqu'à 530°C ce mélange demeure efficace. Au-delà de cette température la combustion devient plus vive et l'on constate que l'extinction est plus facilement obtenue en diminuant la proportion de stéarate. Des essais sont poursuivis dans une gamme plus étendue de conditions expérimentales.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie générale, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'α-naphtohydroquinone.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

Le α-naphtohydroquinone de formule chimique $C_{10}O_2H_8$ cristallise dans le système orthorhombique.



Projection (100) de la structure.

Les paramètres cristallins déterminés à la chambre de Bragg sont les suivants :

$$a = 12,67 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 4,80 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad c = 12,95 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$V = 788 \text{ Å}^3.$$

Densité calculée : 1,35;
Nombre de molécules par maille : 4;
Groupe de symétrie : $Pna2_1$.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

La structure cristalline a été déterminée par étude de la fonction de Patterson et affinée sur ordinateur I. B. M. 1620. Cet affinement tridimensionnel portant sur les positions atomiques a donné pour facteur de reliabilité $R = 0,16$ pour les 450 réflexions indépendantes observables sur rétigrammes. Le coefficient d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes est de $5,5 \text{ Å}^2$.

Coordonnées atomiques :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C(1)	0,295	0,670	0,118
C(2)	0,221	0,851	0,168
C(3)	0,227	0,843	0,280
C(4)	0,288	0,678	0,329
C(5)	0,437	0,322	0,342
C(6)	0,498	0,157	0,273
C(7)	0,507	0,142	0,163
C(8)	0,436	0,326	0,126
C(9)	0,362	0,495	0,171
C(10)	0,362	0,499	0,283
O(1)	0,290	0,675	0,000
O(4)	0,293	0,672	0,436

L'étude de ce composé se poursuit en vue de préciser conformation moléculaire et organisation de la structure. D'ores et déjà, une analogie intéressante avec le dérivé mono-méthylé apparaît dans l'arrangement moléculaire et la répartition des liaisons hydrogène.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du pimélamide.* Note (*) de MM. **Michel Hospital** et **Jacques Housty**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de la structure cristalline du pimélamide (C_7) fait suite à celle de la structure du glutaramide qui est le diamide aliphatique à nombre de carbone impair immédiatement inférieur (C_5) (M. Hospital, 1965) ([1]).

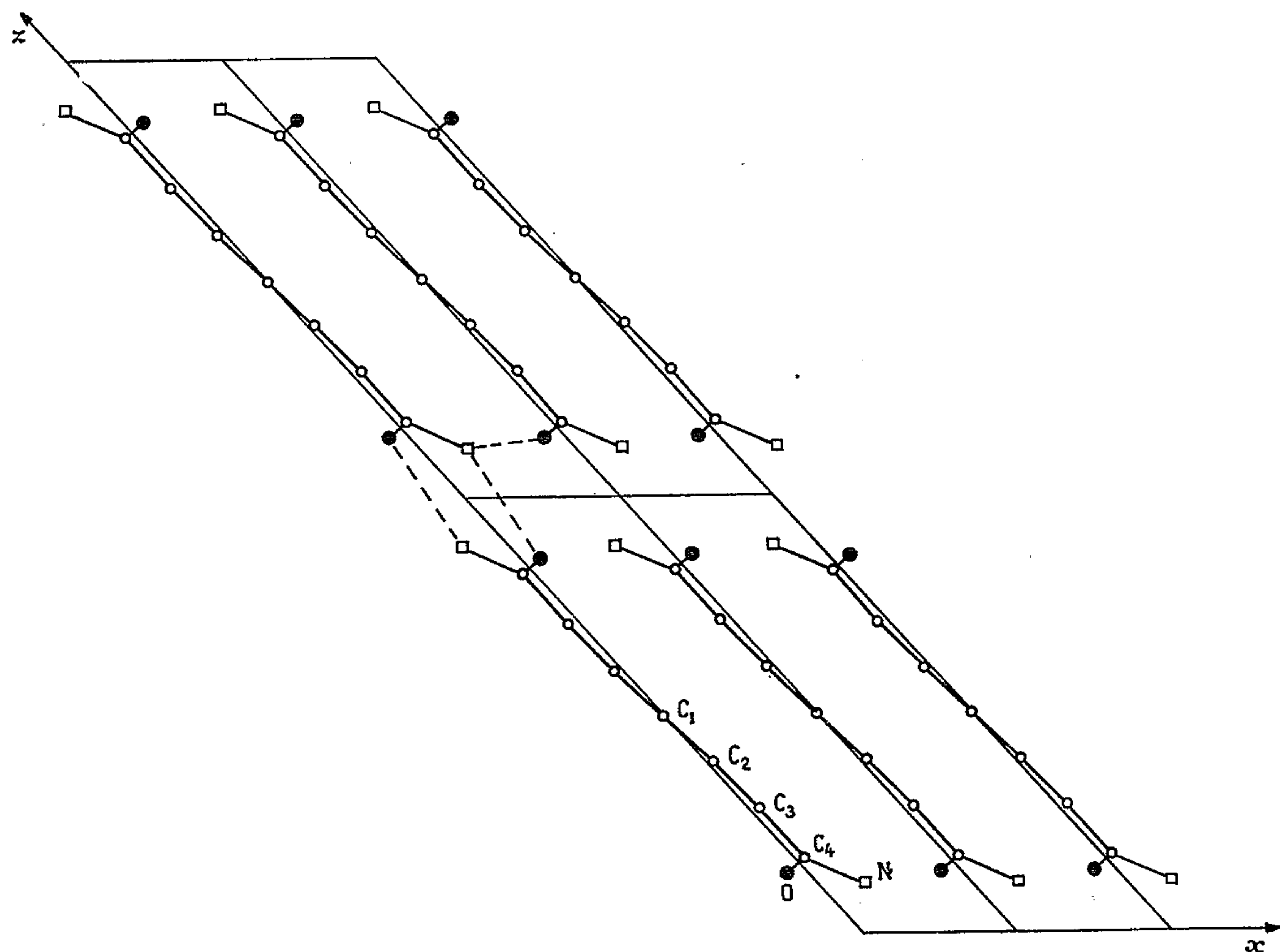


Fig. 1. — Projection de la structure suivant Oy.

Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$$a = 5,92 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$b = 8,49 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$c = 22,55 \pm 0,03 \text{ Å},$$
$$\beta = 131^\circ 25'.$$

Groupe spatial : $C_{2/c}$ avec 4 molécules par maille, chaque molécule possède un axe binaire de symétrie.

Les paramètres de la maille ont été déterminés par oscillation d'un cristal allongé suivant la rangée [001] dans une chambre de Bragg. Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensités sur des rétigrammes de De Jong. Toutes les mesures cristallographiques ont été obtenues en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,540$ Å).

Structure cristalline. — La structure a été déterminée à partir des projections de la fonction de Patterson suivant Oy et Ox et de leur similitude avec les mêmes projections du glutaramide.

Nous avons localisé les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote; chacun d'eux est affecté du même coefficient d'agitation thermique $B_m = 4$ Å^2. Le facteur de reliabilité des 606 taches de l'espace réciproque est de 0,17.

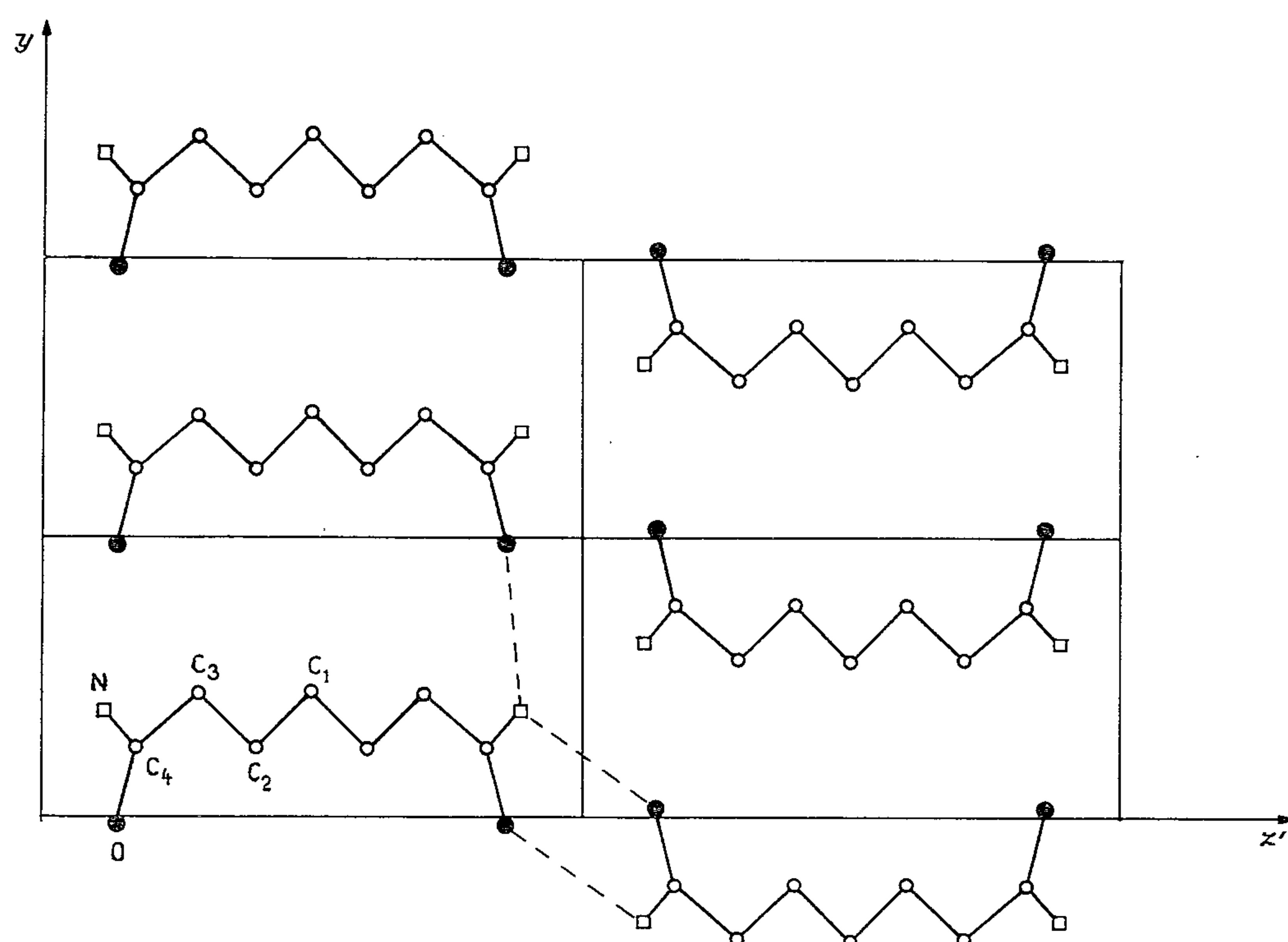


Fig. 2. — Projection de la structure suivant Ox.

Position des atomes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C(1)	0,000	0,221	0,250
C(2)	0,019	0,120	0,197
C(3)	0,045	0,218	0,145
C(4)	0,039	0,120	0,087
N	0,152	0,185	0,058
O	— 0,068	— 0,015	0,069

Nous poursuivons actuellement l'affinement tridimensionnel afin de localiser les atomes d'hydrogène et de préciser les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope ou anisotrope de ces différents atomes.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) M. Hospital et J. Housty, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5041.

(*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux,* 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Substitution du nickel au manganèse dans l'oxyde mixte* Mn_2VO_4. Note (*) de MM. **Jean-Claude Bernier, Paul Poix** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le nickel se substitue au manganèse dans Mn_2VO_4 et va se placer dans les sites B.

L'oxyde mixte $Mn_2VO_4(VO_2, 2\,MnO)$ est un oxyde cristallisant dans le système spinelle [1]; son taux d'inversion $\lambda = 0{,}40$ est le plus faible des orthohypovanadates [2] et le rapproche de la structure spinelle désordonnée ($\lambda = 0{,}33$). L'étude thermomagnétique des coefficients d'aimantation [3] a permis de rendre compte de ses propriétés magnétiques par

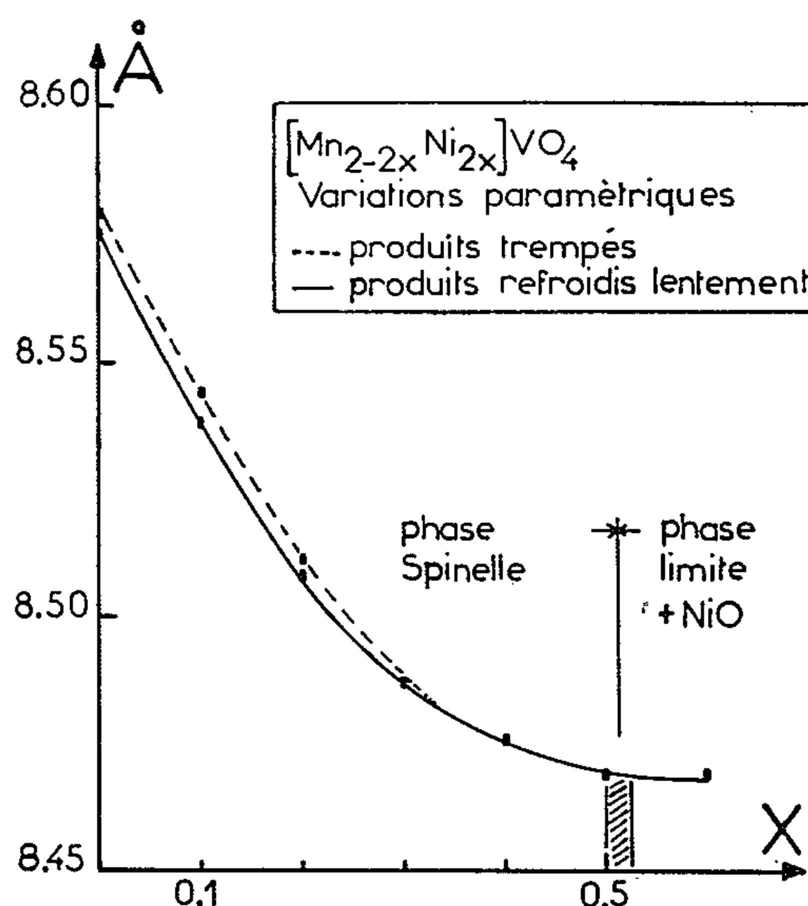


Fig. 1.

une loi de type Néel, avec un point de Curie ferrimagnétique θ_f situé à 62°K. Il était intéressant de savoir si le nickel pouvait se substituer au manganèse dans la structure spinelle et surtout connaître la coordinence du nickel au cours de la substitution. Nous avons substitué le nickel au manganèse dans Mn_2VO_4 et étudié l'évolution des propriétés cristallographiques et magnétiques des composés préparés en fonction de la concentration en nickel.

Les termes de la solution solide de formule $Mn_{2-2x}Ni_{2x}VO_4$ ont été préparés à des températures comprises entre 800 et 850° par recuits successifs des mélanges d'oxydes élémentaires MnO, NiO et VO_2, sous vide, en ampoules de silice scellées. Tant que x reste inférieur à 0,5, les termes cristallisent dans le système spinelle. Au-delà de $x = 0{,}5$, les diagrammes X montrent la phase limite accompagnée de phases supplé-

mentaires parmi lesquelles on peut identifier NiO. Les paramètres ont été mesurés au diffractomètre avec la radiation λK_α du fer sur les plans diffractants aux grands angles. La figure 1 donne la variation du paramètre pour deux séries d'échantillon ayant subi les traitements thermiques suivants :

1. refroidissement lent de 850 à 20°C à la vitesse de 0,3°C/mn;
2. trempe rapide à l'air de 850°C à la température ambiante.

De légères différence de paramètres sont observables pour $x < 0{,}3$ entre ces deux séries (*fig.* 1).

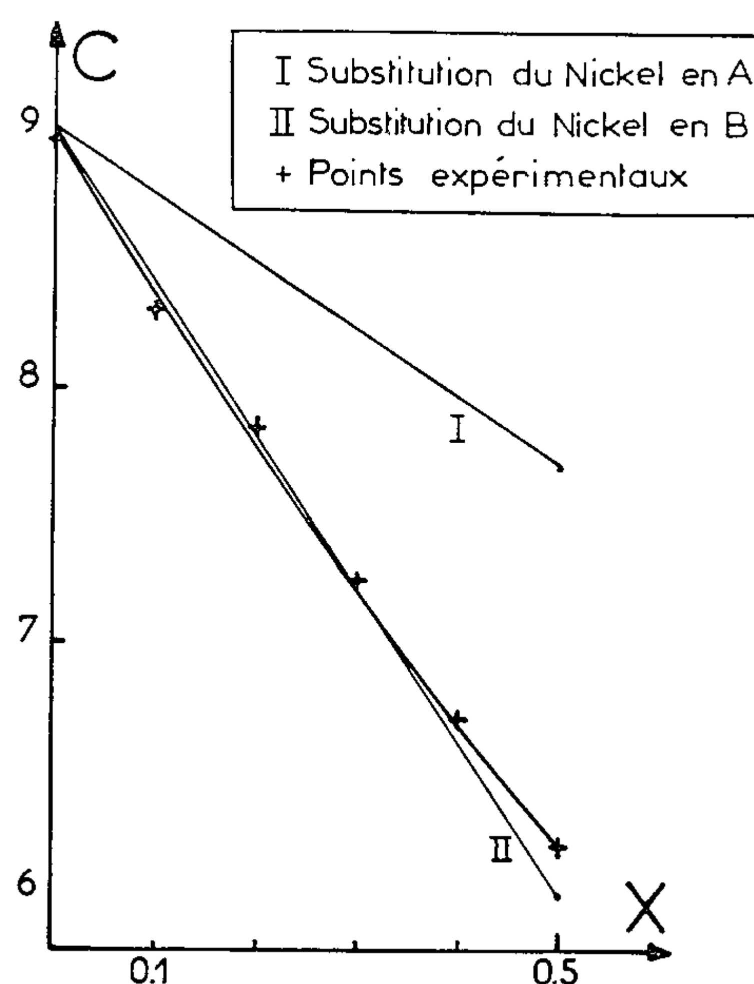


Fig. 2.

L'étude des intensités de raies des diagrammes de diffraction X permet, malgré la proximité relative des facteurs de structure du manganèse et du nickel, d'établir une relation entre les concentrations des ions dans les deux sites cristallographiques. Elle montre une substitution probable du nickel dans les sites octaédriques accompagnée d'une migration du vanadium vers les sites tétraédriques [4].

Les susceptibilités paramagnétiques de tous les termes de la solution solide ont été mesurées entre 77 et 1100°K. Les courbes expérimentales représentatives de l'inverse de la susceptibilité atomique en fonction de la température permettent d'établir les lois de type proposé par M. Néel [6],

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} + \frac{\sigma}{T - \theta}$$

qui vérifient nos résultats expérimentaux à mieux de 1 % pour tous les composés, dans le domaine de température étudié (*fig.* 2).

La variation des constantes de Curie expérimentales en fonction de la concentration en nickel peut se comparer aux variations théoriques en prenant comme constantes : $C_{V^{3+}} = 0{,}37$, $C_{Mn^{2+}} = 4{,}32$ et $C_A = 3$ pour le nickel en site tétraédrique et $C_B = 1{,}32$ pour le nickel en site octaédrique [5] (*fig.* 2). L'examen de cette variation jointe aux mesures cristallographiques montre que la substitution du nickel progresse préférentiellement dans les sites octaédriques.

Aux basses températures, tous les composés sont ferrimagnétiques et les températures de Curie ont été déterminées par extrapolation des courbes $1/\chi = f(T)$ à $1/\chi = 0$ pour les premiers termes, et par mesure

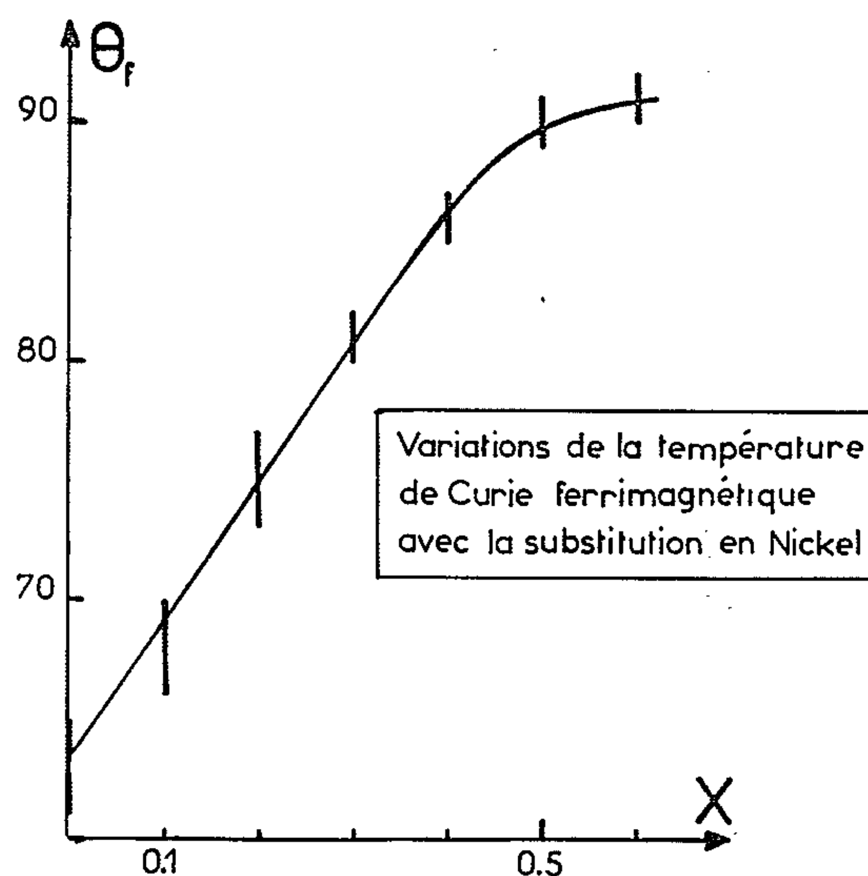


Fig. 3.

directe pour les termes comportant une concentration plus importante en nickel. La figure 3 montre la variation de cette température en fonction du taux de substitution et permet de constater une augmentation de près de 30° par atome de nickel, valeur comparable à celle qui avait été observée lors de la substitution du cobalt par le nickel dans Co_2VO_4.

Les variations des différents paramètres intervenant dans les lois de Néel, sont régulières en fonction de la concentration en nickel, même si l'on considère la faible précision obtenue sur de telles déterminations en particulier pour σ et θ. Le tableau qui suit résume nos résultats expérimentaux.

x.....	0.	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.
C.......	8,975	8,30	7,85	7,25	6,70	6,21
$\frac{1}{\chi_0}$.......	36,1	36,9	37,7	38,6	40	41,5
σ.......	310	300	280	260	250	230
θ.......	73	83	98	106	116	123

Cette étude a montré la possibilité d'une substitution d'un ion manganèse par un ion nickel dans une structure spinelle 2-4. Cette substitution s'accompagne d'une diminution du paramètre de la maille cristalline qui pouvait être prévue, puisque le rayon ionique du nickel bivalent est notablement plus faible que celui du manganèse. L'accord entre les déterminations magnétiques expérimentales et le calcul des constantes de Curie théoriques, joint aux déterminations cristallographiques, montre que le nickel se place en coordinence octaédrique dans la structure spinelle.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) W. Rudorff, G. Walter et H. Becker, *Z. anorg. allgem. Chem.*, B, 285, 1956, p. 287.
(2) J. C. Bernier, P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 1724.
(3) J. C. Bernier, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 256, 1958, p. 5583.
(4) J. C. Bernier, *Thèse*, Paris, 1965.
(5) J. C. Bernier, P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 1661.
(6) M. L. Néel, *Ann. Phys.*, 3, n° 12, 1948, p. 137.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences d'Orsay, 2e Cycle,*
Bâtiment 465, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction de l'aluminate de zinc et sur la formation de nouvelles phases métastables du système* Al_2O_3-ZnO. Note (*) de Mlle **Jeanine Théry** et M. **François Colin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons précisé l'étendue du domaine d'homogénéité de l'aluminate de zinc de type spinelle. Nous avons également mis en évidence la formation de plusieurs phases métastables au cours de la décomposition à température moyenne d'aluminates non stœchiométriques.

Dans cette Note, nous nous proposons d'étudier la réduction de l'aluminate de zinc : au cours de cette réaction de nouvelles phases métastables apparaissent.

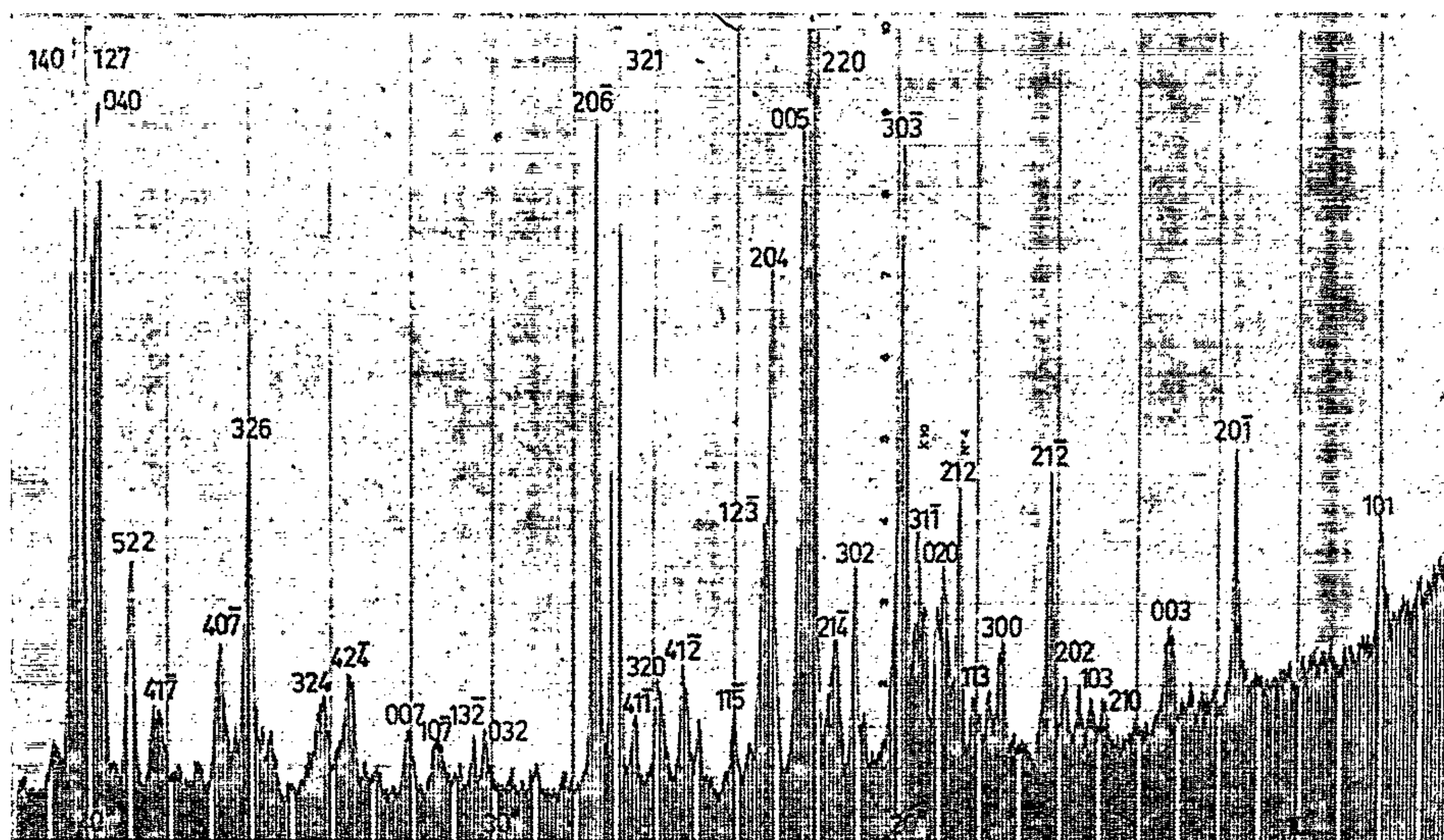


Fig. 1. — Diagramme de Debye et Scherrer de la phase φ_3 (rayonnement λ K_α Co).

L'aluminate de zinc stœchiométrique est préparé par réaction à l'état solide à 1000°C entre l'alumine Al_2O_3 α et l'oxyde ZnO. Nous avons effectué sa réduction par l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le carbone à des températures supérieures à la température d'ébullition du zinc (907°C). Le zinc métallique provenant de la réduction se dépose sur les parois froides du tube laboratoire. L'enrichissement de l'échantillon en alumine par suite de sa réduction et de la vaporisation du zinc devient appréciable à partir de 1150°C. On observe alors successivement la formation de deux phases :

a. La première est identique à la phase φ_3 précédemment préparée par décomposition des aluminates non stœchiométriques. Nous l'obtenons pure par réduction. Sa composition est voisine de $16\,Al_2O_3$, ZnO.

Toutes les interférences du diagramme de Debye et Scherrer (*fig.* 1) peuvent être interprétées en admettant l'existence d'une maille mono-

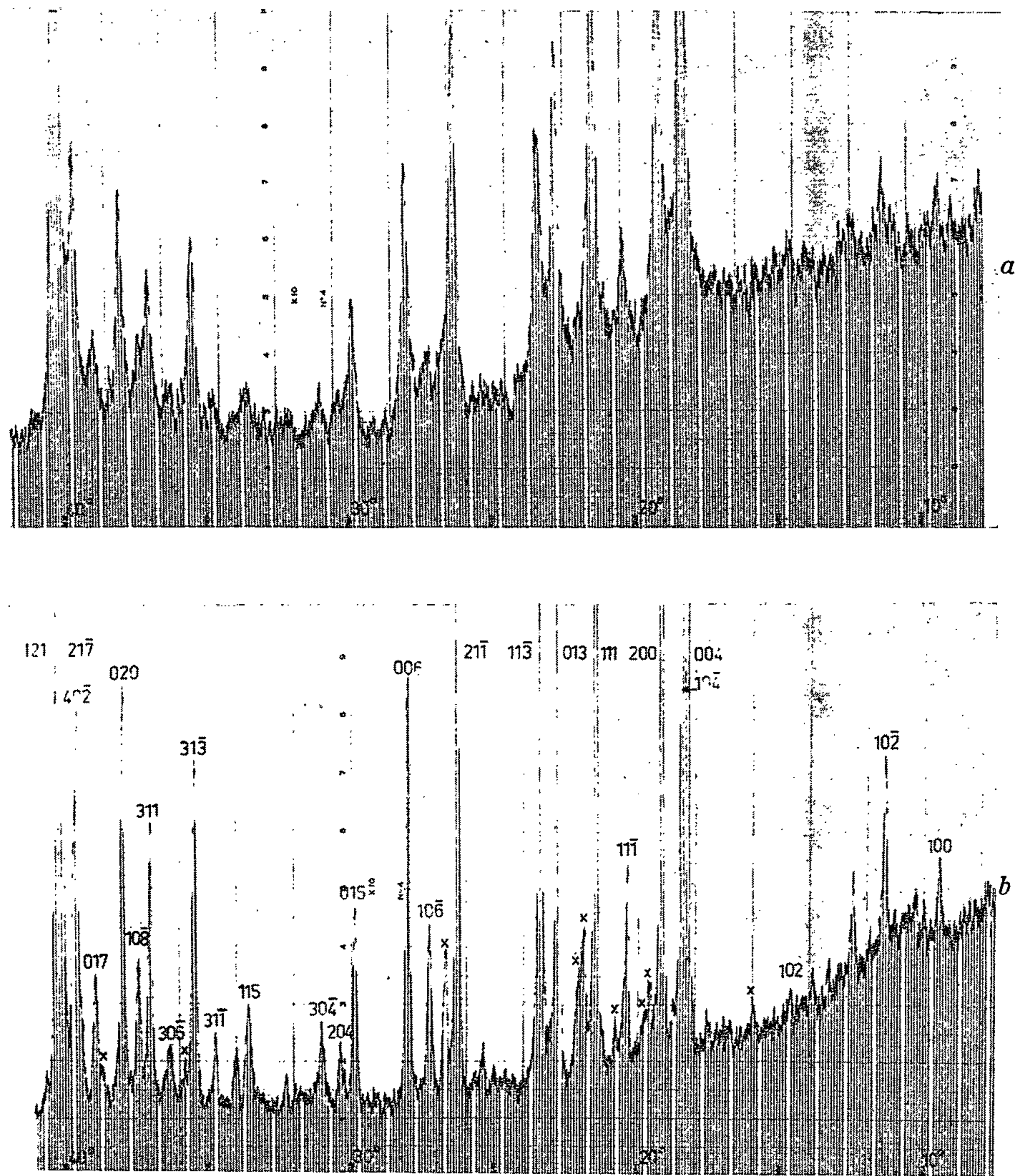


Fig. 2. — Diagrammes de Debye et Scherrer (rayonnement $\lambda K_\alpha Co$) :
a. de l'alumine θ; *b*. de la phase φ_4.
x = traces de φ_3.

clinique dérivée de la maille spinelle. Les paramètres sont :

Phase φ_3.	Maille spinelle monoclinique équivalente à la maille spinelle (3).
$a = 9,30$ Å	$u_{[\bar{1}10]} = 5,63$ Å
$b = 5,63$ Å	$u_{[110]} = 5,63$ Å
$c = 12,10$ Å	$u_{[1\bar{1}6]} = 12,20$ Å
$\beta = 100^\circ 49'$	$\beta' \frac{[110]}{[1\bar{1}6]} = 103^\circ 16'$

Nous remarquerons que cette phase φ_3 est identique aux phases φ_{Mg} et φ_{Ni} obtenues par A. M. Lejus dans les systèmes Al_2O_3-MgO et Al_2O_3-NiO (2).

b. La seconde phase φ_4 est beaucoup plus riche en alumine (environ 99 moles % Al_2O_3).

Son diagramme de Debye et Scherrer (*fig.* 2) est tout à fait analogue à celui de l'alumine θ. Toutes les interférences peuvent être interprétées en admettant l'existence d'une maille monoclinique de paramètres :

Phase φ_4.	Al_2O_3 θ (3).
$a = 5,62$ Å	$a' = 11,24$ Å $= 5,62 \times 2$
$b = 2,91$ Å	$b' = 5,72$ Å $= 2,86 \times 2$
$c = 11,78$ Å	$c' = 11,74$ Å
$\beta = 104°09'$	$\beta' = 103°20'$

Ces deux phases sont métastables et se décomposent par chauffage prolongé entre 900 et 1200°C en donnant naissance à l'alumine α et à l'aluminate de zinc saturé en alumine à la température considérée.

En résumé, nous avons préparé, par décomposition d'aluminates non stœchiométriques ou par réduction, 4 phases métastables du système Al_2O_3-ZnO. Il est remarquable de constater que leurs structures se rattachent toutes à celles des alumines de transition.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) F. Colin et J. Théry, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3141.
(2) A. M. Lejus et R. Collongues, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 65.
(3) H. Saalfeld, *N. Jb. Miner. Abh.*, 95, 1960, p. 22.

(*Laboratoire des hautes températures du Centre d'études de chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'action du chlorure d'acétyle sur les oxydes métalliques.* Note (*) de MM. **Marcel Maunaye** et **Jean Lang**, présentée par M. Paul Pascal.

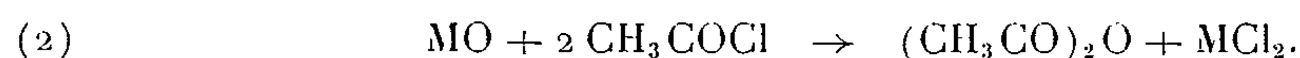
En milieu rigoureusement anhydre, le chlorure d'acétyle ne montre pas de propriétés solvolysantes dans le cas de l'hémipentoxyde de vanadium. On montre que les réactions précédemment observées sont dues aux produits d'hydrolyse du solvant.

Le chlorure d'acétyle dont nous avons indiqué antérieurement ([1]) quelques propriétés, est un solvant polaire présentant une très faible dissociation en cations acétyle et anions chlorure :



$$(1) \qquad CH_3COCl \rightleftharpoons CH_3CO^+ + Cl^-.$$

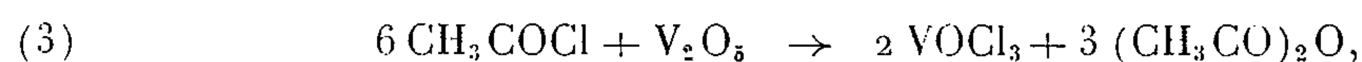
La présence de ces derniers serait à la base des propriétés solvolysantes de ce corps et notamment de la préparation de chlorures métalliques anhydres à partir d'oxydes ou de sels :



$$(2) \qquad MO + 2\,CH_3COCl \rightarrow (CH_3CO)_2O + MCl_2.$$

Cette réaction établie pour un métal M divalent a été maintes fois décrite [([2]), ([3])], et récemment encore par Christov et coll. Ce dernier l'a étudiée avec des oxydes ([4]) et aussi des sels comme les carbonates et les acétates ([5]). Cette même réaction a été utilisée par d'autres auteurs comme préparation de l'anhydride acétique [([6]), ([7])].

Divers essais antérieurs de l'un de nous, sur les oxydes de Ce IV et Mn IV, ayant montré que la réaction devenait d'autant plus difficile et d'autant plus lente que la purification des réactifs était meilleure, nous avons repris cette étude en utilisant l'hémipentoxyde de vanadium avec lequel G. Oechsel ([3]) signale selon (3) :



$$(3) \qquad 6\,CH_3COCl + V_2O_5 \rightarrow 2\,VOCl_3 + 3\,(CH_3CO)_2O,$$

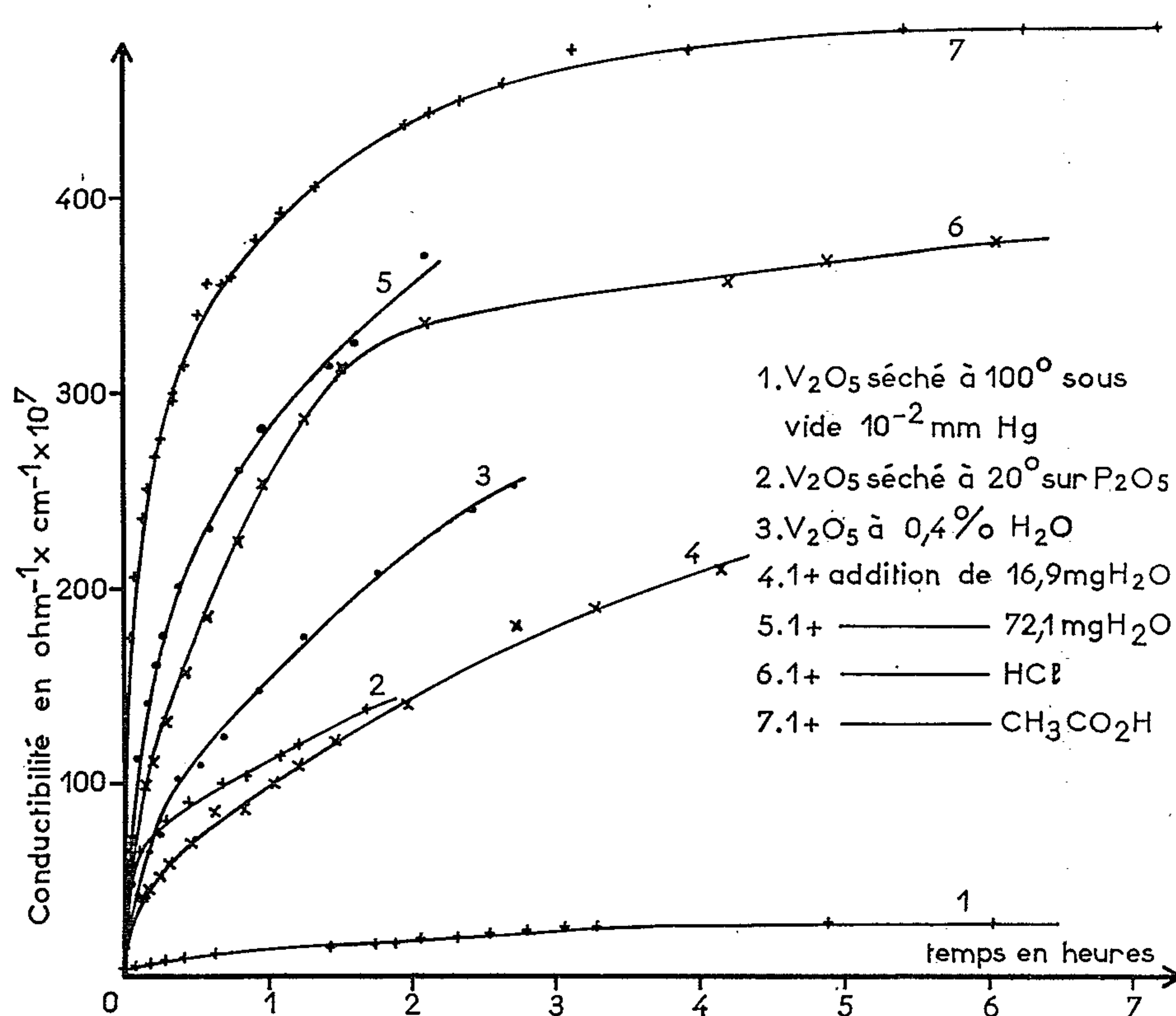
la formation d'oxytrichlorure de vanadium soluble dans le chlorure d'acétyle avec une coloration rouge très intense. Ce phénomène, suffisamment sensible pour détecter qualitativement à lui seul le début de l'attaque, est une des raisons de notre choix.

Nous avons employé un oxyde de vanadium de la marque « Fluka » qualité « purum » dont le degré de dessiccation, obtenu dans des conditions diverses, était contrôlé par la spectrométrie infrarouge et le dosage de l'eau selon la méthode de Karl Fischer.

Toutes les expériences ont été conduites dans des conditions identiques déjà décrites [([1]), ([8])] et avec des masses constantes de chlorure d'acétyle (40 g) et d'oxyde de vanadium (0,125 g).

Dans ces conditions, V_2O_5 séché 24 h à 100°C sous vide de 10^{-2} mm de mercure et mis en suspension dans le chlorure d'acétyle anhydre ne ne donne pas de réaction apparente. 5 h après le début de l'expérience, le liquide est encore incolore quand on laisse le solide décanter. La conductibilité a peu varié et est restée très faible (courbe 1, *figure*).

La réaction de chloruration attendue, complète en des temps très inférieurs et pour des masses d'oxydes de plusieurs grammes d'après les Mémoires antérieurs, ne se produit pas en milieu anhydre. Ces réactions



ne sauraient donc être attribuées au chlorure d'acétyle. Nous pensons qu'elles sont dues à la présence des produits d'hydrolyse du solvant dont le rôle est fondamental.

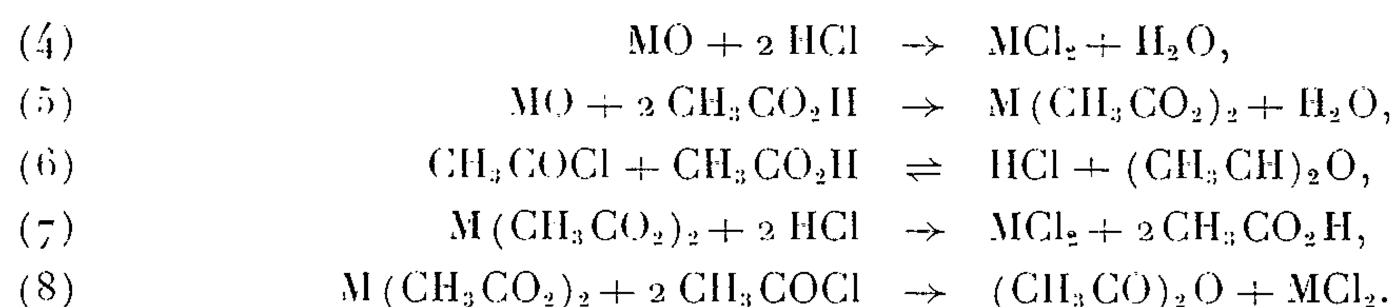
Si l'on ajoute de l'eau en quantité connue à des systèmes anhydres où aucune réaction n'apparaissait, on constate que le liquide rougit immédiatement et prend une coloration très foncée en quelques minutes. La conductibilité augmente rapidement puis se stabilise finalement à une valeur correspondant à la dissolution pratiquement totale de l'oxyde. La rapidité de la réaction et la valeur de la conductibilité finale sont fonctions de la quantité d'eau ajoutée comme le montrent les courbes 4 et 5 (*figure*) relatives respectivement à des additions de 16,9 et 72,2 mg,

correspondant à des molarités de 0,03 et 0,13; dans ces deux cas le moment correspondant aux additions d'eau est pris comme origine des temps.

Des oxydes insuffisamment desséchés sont immédiatement attaqués comme le montrent la coloration intense des solutions et les courbes 2 et 3 de la figure correspondant respectivement à un oxyde desséché à 20° sous vide en présence d'anhydride phosphorique et à un oxyde à 0,4 % d'eau (détermination selon Karl Fischer). L'hydrolyse du chlorure d'acétyle au contact du solide, provoque localement une augmentation très importante de la concentration en chlorure d'hydrogène favorisant ainsi l'attaque de l'oxyde.

Ces résultats nous conduisent à envisager le mécanisme suivant que nous rapportons au cas le plus simple d'un oxyde de métal bivalent.

Le chlorure d'acétyle s'hydrolyse d'abord et les acides produits réagissent sur l'oxyde avec formation d'eau qui ferme ainsi le cycle :



$$\text{(4)} \quad MO + 2\,HCl \rightarrow MCl_2 + H_2O,$$

$$\text{(5)} \quad MO + 2\,CH_3CO_2H \rightarrow M(CH_3CO_2)_2 + H_2O,$$

$$\text{(6)} \quad CH_3COCl + CH_3CO_2H \rightleftharpoons HCl + (CH_3CH)_2O,$$

$$\text{(7)} \quad M(CH_3CO_2)_2 + 2\,HCl \rightarrow MCl_2 + 2\,CH_3CO_2H,$$

$$\text{(8)} \quad M(CH_3CO_2)_2 + 2\,CH_3COCl \rightarrow (CH_3CO)_2O + MCl_2.$$

L'acide acétique peut aussi réagir sur le solvant selon (6) avec formation d'anhydride acétique et d'une quantité supplémentaire de chlorure d'hydrogène. Celui-ci intervient pour détruire selon (7) l'acétate qui pourrait se former.

L'équilibre (6), déplacé vers la droite par la disparition de HCl, expliquerait la formation d'anhydride acétique observée par Oechsel. La solvolyse des acétates selon (8) n'intervient pas en milieu anhydre comme nous l'avons vérifié au moyen de l'acétate de cobalt que Christov [5] signale comme particulièrement réactif.

Pour confirmer ce mécanisme, nous avons étudié l'action sur V_2O_5 d'une solution dans CH_3COCl, de chacun des acides libérés par l'hydrolyse. On observe les mêmes phénomènes que précédemment : coloration immédiate de la solution et augmentation rapide de la conductibilité jusqu'à un palier. Avec l'acide chlorhydrique (courbe 6, *figure*) la réaction (4) fait démarrer le processus qui se poursuit grâce aux molécules d'eau formées. Dans le cas de l'acide acétique (courbe 7, *figure*) les réactions (5) et (6) peuvent amorcer les phénomènes.

Le chlorure formé résulte donc d'une attaque de l'oxyde ou de l'acétate, par le chlorure d'hydrogène et non par le chlorure d'acétyle qui n'intervient pas directement au moins dans les cas simples comme celui étudié ci-dessus.

Les réactions signalées dans les mémoires antérieurs sont dues à l'hydrolyse initiale du chlorure d'acétyle. Celle-ci apparaît donc comme fondamentale et extrêmement gênante car le cycle des réactions une fois déclenché, s'entretient automatiquement jusqu'à disparition totale de l'oxyde. Il suffit donc d'une trace d'humidité résiduelle, pour obtenir théoriquement la chloruration d'un oxyde.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) M. Maunaye et J. Lang, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3381.
(2) R. C. Paul, D. Singh et S. S. Sandhu, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 320.
(3) Oechsel, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1938.
(4) D. Christov, S. Karainov et N. Nenov, *C. R. Acad. Bulg. Sc.*, 17, nº 3, 1964, p. 263-266.
(5) D. Christov, *C. R. Acad. Bulg. Sc.*, 16, nº 7, 1963, p. 713-716.
(6) Gal, *Comptes rendus*, 56, 1863, p. 360.
(7) Mac Gookin et Page, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2769.
(8) J. Lang et M. Maunaye, Communication, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2444.

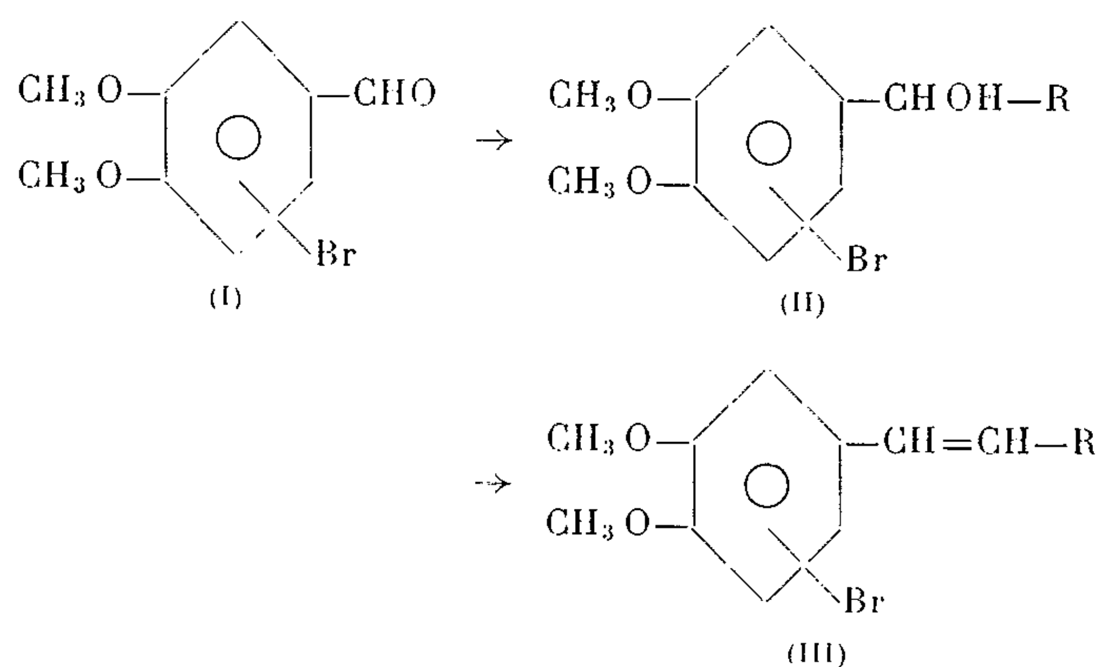
(*Laboratoire de Chimie minérale C de la Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés éthyléniques bromo-vératriques et étude de leur aptitude à former des réactifs de Grignard.* Note (*) de MM. **Raymond Quelet** et **Jean-Pierre Batt**, présentée par M. Georges Champetier.

Les bromo-diméthoxyphénylalcènes qui font l'objet de cette étude ont été préparés à partir des aldéhydes bromo-2 et bromo-3 diméthoxy-4.5 benzoïques. Seuls, parmi ces composés, le bromo-2 diméthoxy-4.5 propénylbenzène et le bromo-3 diméthoxy-4.5 propénylbenzène réagissent convenablement sur le magnésium.

Dans le but d'étudier leur action sur le magnésium et d'utiliser éventuellement pour d'autres synthèses les réactifs de Grignard obtenus, nous avons préparé un certain nombre de bromo-diméthoxyphénylalcènes répondant à la formule générale (III), le brome étant en position 2 ou 3.

Nous avons utilisé pour leur préparation la déshydratation des alcools obtenus par condensation des aldéhydes bromo-5 et bromo-6 vératriques sur les organométalliques suivants : iodure de méthyl-magnésium, bromures d'éthyl-magnésium et de propyl-magnésium.



Par un processus analogue, nous avons essayé de préparer les bromo-2 et bromo-3 diméthoxy-4.5 phénylbutadiènes par l'intermédiaire des carbinols résultant de l'action du bromure d'allyl-zinc sur les aldéhydes bromo-vératriques. Tous les essais ont été infructueux et nous n'avons pu isoler que de très faibles quantités de composés diéthyléniques.

L'aldéhyde bromo-5 vératrique (aldéhyde bromo-3 diméthoxy-3.4 benzoïque) a été préparé par bromation de la vanilline suivant la méthode décrite par Raiford et Wittmer [1]. Pour l'aldéhyde bromo-6 vératrique (aldéhyde bromo-2 diméthoxy-4.5 benzoïque) qui fut obtenu tout d'abord par Pschorr [2], nous avons mis au point une méthode de préparation synthétique qui utilise comme produit intermédiaire le bromo-2 diméthoxy-3.4 chlorométhylbenzène obtenu avec un rendement quantitatif

par chlorométhylation du bromovératrole ([3]). La transformation de ce chlorure en aldéhyde s'effectue mal par la méthode de Sommelet; elle est, par contre, avantageuse de la façon suivante [procédé Hass et Bender ([4])] : au sel de sodium obtenu en faisant agir 11,5 g de sodium sur une solution de 55 g (3/4 de mole) de nitro-2 propane dans 600 ml d'éthanol absolu, on ajoute 122,5 g (1/2 mole) de dérivé chlorométhylé; on chauffe ensuite le mélange à l'ébullition pendant 3 h. L'aldéhyde, F 151°, cristallise par refroidissement (Rdt 90 %).

Bromo-2 (*et bromo*-3) *diméthoxy*-3.4 *phényl alcoyl* (*et allyl*) *carbinols* (II) (tableau I). — Les rendements indiqués dans le tableau I (calculés par rapport à l'aldéhyde mis en œuvre) ont été obtenus en utilisant un excès d'organo-métallique de 50 %. Les aldéhydes bromo-vératriques, étant peu solubles dans l'éther à la température ordinaire, sont en général introduits directement, à l'état solide, dans le réactif de Grignard. Il est ensuite nécessaire de chauffer à reflux pendant 5 h pour parfaire la réaction. L'hydrolyse doit être effectuée avec ménagements en présence de chlorure d'ammonium.

L'emploi du T. H. F. comme solvant, s'il permet d'obtenir plus facilement des mélanges homogènes n'améliore pas sensiblement les rendements.

En ce qui concerne l'obtention des (bromo-diméthoxy-phényl)-allyl carbinols (II *d*) et (II *d'*), la méthode qui nous a donné les meilleurs résultats est celle qui consiste à utiliser le bromure d'allylzinc préparé suivant la technique de Gaudemar ([5]).

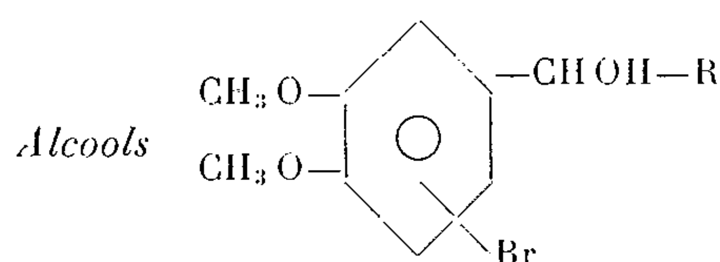
Tous ces carbinols sont difficiles à obtenir à un bon degré de pureté, car ils se déshydratent au cours de la distillation même sous vide poussé, ou spontanément à la température du laboratoire. Ils ont tous été caractérisés par leur spectre infrarouge et de R. M. N.

Dérivés éthyléniques : bromo-2 (*et bromo*-3) *diméthoxy*-4.5 *phénylalcènes* (III) (tableau II). — La déshydratation des carbinols précédents s'effectue facilement, soit en distillant sous vide moyen, toutefois au prix d'une polymérisation partielle [(III *a*), (III *a'*), (III *b'*)], soit en traitant par le sulfate acide de potassium dans le benzène ou le toluène à reflux, avec quelquefois la formation d'éther-oxyde à côté du produit attendu [(III *b*), (III *c*), (III *c'*)]. Les rendements sont variables et dépassent rarement 60 %. La structure éthylénique de ces composés a été vérifiée par ozonolyse, qui redonne les aldéhydes de départ, et l'étude des spectres infrarouge et de R. M. N.

En accord avec les résultats de plusieurs auteurs [([6]), ([7]), ([8])], nous n'avons pu réaliser dans de bonnes conditions la déshydratation des aryl-allyl-carbinols (II *d*) et (II *d'*) pour obtenir des diènes conjugués. La plupart des moyens utilisés redonnent l'alcool de départ plus ou moins résinifié, ou donnent un mélange de produits très difficiles à séparer. Il fut seulement possible de caractériser de petites quantités de bromo-2

TABLEAU I.

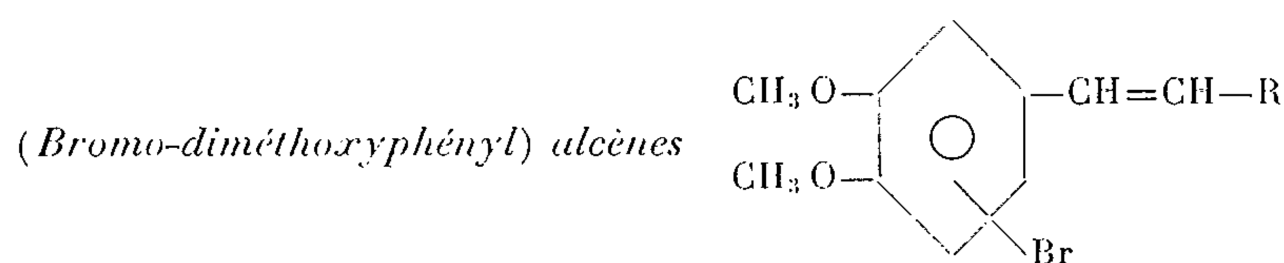
Alcools



Formule.	Position de Br sur le noyau.	R.	Formule brute.	Rdt (%).	É (°C/mm).	Analyses. Trouvé (%). C.	H.	Br.	Calculé (%). C.	H.	Br.
(II *a*).....	2	$-CH_3$	$C_{10}H_{13}BrO_3$	75	$137/_{0,1}$	46,37	5,25	30,48	46,02	5,02	30,62
(II *a'*)....	3	$-CH_3$	»	95	$120/_{0,02}$	45,83	4,98	–			
(II *b*).....	2	$-C_2H_5$	$C_{11}H_{15}BrO_3$	80	$154/_{0,5}$	48,09	5,78	28,68	48,01	5,50	29,08
(II *b'*).....	3	$-C_2H_5$	»	88	$130/_{0,1}$	48,57	5,63	–			
(II *c*).....	2	$-C_3H_7$	$C_{12}H_{17}BrO_3$	85	$140/_{0,05}$	49,32	6,32	27,41	49,87	5,93	27,65
(II *c'*).....	3	$-C_3H_7$	»	75	$140/_{0,5}$	49,07	5,84	27,84			
(II *d*).....	2	$-CH_2-CH=CH_2$	$C_{12}H_{15}BrO_3$	80	$145/_{0,02}$	49,68	5,55	27,51	50,22	5,27	27,85
(II *d'*)....	3	$-CH_2-CH=CH_2$	»	85	$140/_{0,2}$	50,43	5,11	27,63			

TABLEAU II.

(Bromo-diméthoxyphényl) alcènes



Formule.	Position de Br sur le noyau.	R.	Formule brute.	É (°C/mm).	n_D^{20}.	F (°C).	Analyses. Trouvé (%). C.	H.	Br.	Calculé (%). C.	H.	Br.
(III *a*)....	2	$-H$	$C_{10}H_{11}BrO_2$	$142/_{18}$	–	47	49,26	4,83	32,74	49,40	4,56	32,88
(III *a'*)....	3	$-H$	»	$150/_{20}$	1,5775	–	49,05	4,92	32,61			
(III *b*)....	2	$-CH_3$	$C_{11}H_{13}BrO_2$	$140/_{0,5}$	–	56	51,51	5,33	30,98	51,37	5,10	31,08
(III *b'*)....	3	$-CH_3$	»	$210/_{95}$	1,5735	–	51,42	5,24	31,02			
(III *c*)....	2	$-C_2H_5$	$C_{12}H_{15}BrO_2$	$143/_{0,04}$	–	75	53,40	5,58	29,49	53,18	5,58	29,41
(III *c'*)....	3	$-C_2H_5$	»	$130/_{0,2}$	1,5740	–	52,94	5,72	29,54			

diméthoxy-4.5 phénylbutadiène, obtenu à partir de l'alcool (II *d*) par traitement à HBr anhydre suivi de débromhydratation à la pyridine, par sa réaction avec l'anhydride maléique, mais sans pouvoir isoler le produit diénique. On obtient ainsi l'acide (*bromo*-2′ *diméthoxy*-4′.5′ *phényl*)-3 *tétrahydro*-1.2.3.6 *phtalique*, F 255°. (Analyse : $C_{16}H_{15}O_6Br$, calculé %, C 50,17; H 3,95; Br 20,87; trouvé %, C 49,91 ; H 4,22; Br 20,96.)

Réaction avec le magnésium. — De ces six dérivés bromés, seuls (III *b*) et (III *b′*) réagissent avec le magnésium dans le T. H. F. anhydre pour donner un réactif de Grignard. Le rendement a été calculé par la réaction avec l'iode : il est de 36 % pour (III *b*) et de 50 % pour (III *b′*) après 6 h de reflux sous courant d'azote.

Ces réactifs ont été carbonatés et ont donné les acides suivants :

— Pour (III *b*) : *acide diméthoxy-4.5 propényl-2 benzoïque*, F 180° ; analyse : $C_{12}H_{14}O_4$, calculé %, C 64,84 ; H 6,35 ; trouvé %, C 64,76 ; H 6,47.

— Pour (III *b'*) : *acide diméthoxy-2.3 propényl-5 benzoïque*, F 95° ; analyse : $C_{12}H_{14}O_4$, calculé %, C 64,84 ; H 6,35 ; trouvé %, C 64,38 ; H 6,45.

Leur structure a été vérifiée par spectres infrarouge et R. M. N.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) L. C. RAIFORD et E. E. WITTMER, *J. Org. Chem.*, 10, 1942, p. 527-532.
(2) M. PSCHORR, *Ann.*, 301, 1912, p. 23.
(3) R. QUELET, Brevet n° 9.777.613, 27 août 1942 ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953, p. C 46.
(4) H. B. HASS et M. L. BENDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1767.
(5) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1962, p. 974.
(6) E. C. COYNER et G. A. RAPP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2231.
(7) T. A. FANAISKAYA et S. FRIDMANN, *Zhur. Obschev. Khim.* (*J. Gen. Chem.*), 18, 1948, p. 2080-2088 ; T. A. FANAISKAYA et N. V. SHCHERBINSKAYA, *Ibid.*, 20, 1950, p. 855-867.
(8) R. QUELET, R. DRAN et G. LUCAKS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1826.

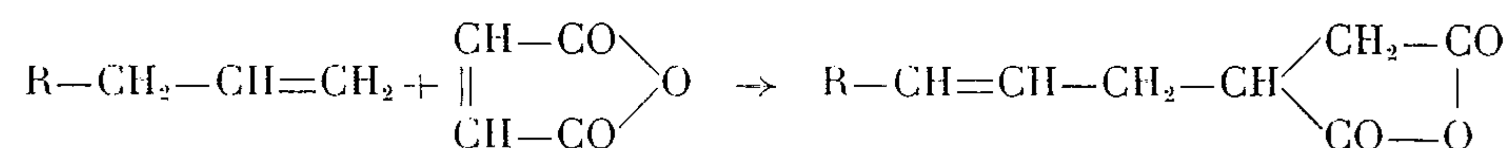
(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée des méthyl-2 pentène-3* cis *et* trans *dans leur condensation avec l'anhydride maléique.* Note (*) de M. **Claude Agami**, Mme **Monique Andrac-Taussig**, Mlle **Colette Justin** et M. **Charles Prévost**, présentée par M. Georges Champetier.

Les méthyl-2 pentène-3 *cis* et *trans* se condensent avec l'anhydride maléique en donnant un mélange d'anhydrides succiniques substitués. Le rendement de cette réaction est considérablement plus élevé à partir de l'isomère *trans*; en outre, la composition des mélanges est très différente dans les deux cas. Ces résultats permettent une étude théorique plus poussée des processus électroniques circulaires.

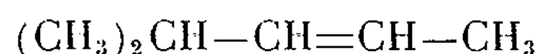
Dans le cadre de nos études sur la condensation de divers réactifs [aldéhyde formique (1) et acrylonitrile (2)] avec les carbures éthyléniques, faisant intervenir des processus électroniques circulaires, nous avons déjà établi un ordre de réactivité des différentes oléfines. Ainsi dans ces deux réactions, les composés à structure *cis* se sont montrés totalement inactifs, alors que leurs isomères *trans* présentaient une faible réactivité.

La condensation de l'anhydride maléique avec les oléfines participe du même mécanisme [(3), (4)] :

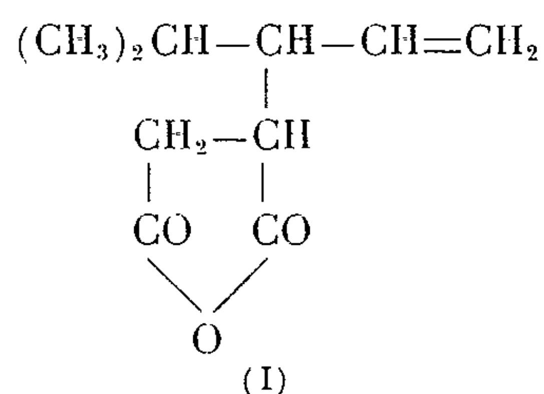


Les rendements obtenus ici se sont révélés très supérieurs à ceux des deux autres condensations, et permettent de ce fait de relever des différences de réactivités plus significatives.

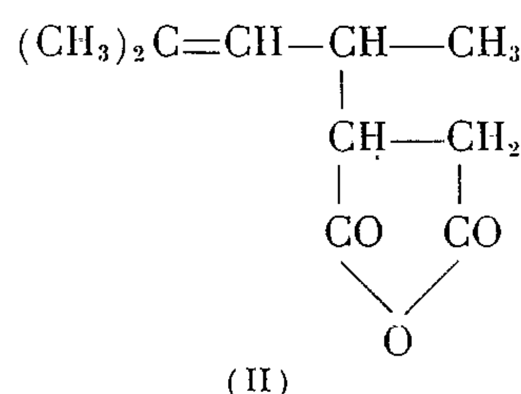
Le méthyl-2 pentène-3 :



réagit avec une quantité équimoléculaire d'anhydride maléique, en solution dans le toluène, en présence d'hydroquinone et sous atmosphère d'azote. La réaction, effectuée dans un autoclave chauffé à 190° pendant 24 h, conduit à un mélange d'anhydrides succiniques substitués (I) et (II) :



(I)



(II)

Le rendement en anhydrides est de 3 % à partir de l'oléfine *cis*, et de 60 % à partir de l'isomère *trans*.

La composition des mélanges est :

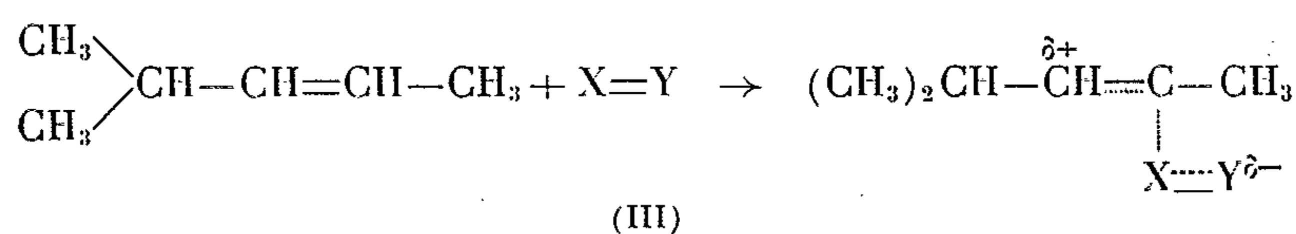
à partir du *cis* : 55 % de (II), et 45 % de (I);

à partir du *trans* : 95 % de (II), et 5 % de (I).

Ces résultats ont été acquis par examen des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

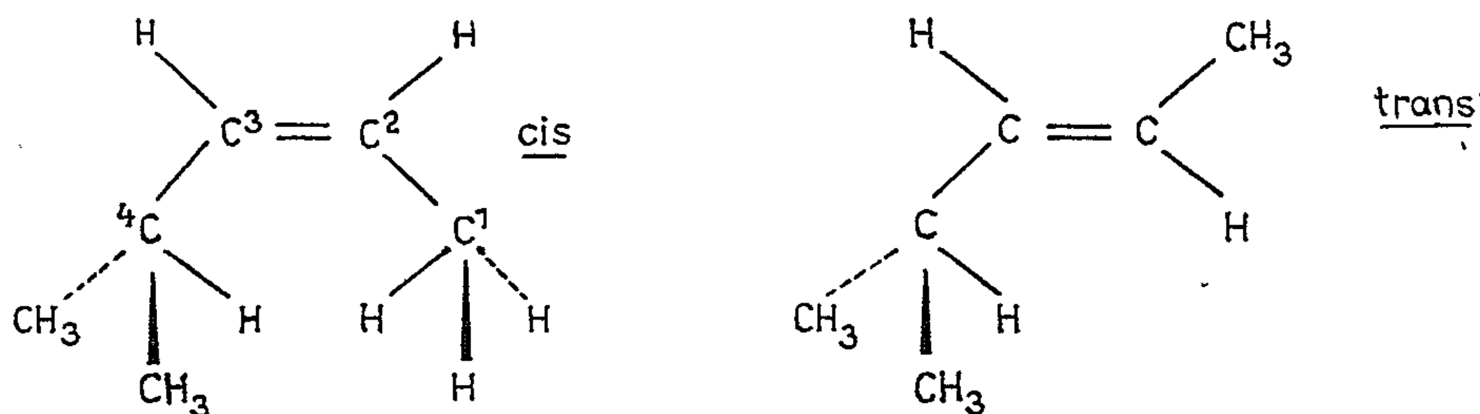
Nous avons déjà développé les raisons qui nous font douter de la simultanéité de l'attaque dipolaire de l'anhydride maléique (ou d'autres molécules que nous écrirons par la suite sous la forme $X \overset{\frown}{=} Y$) sur les deux centres réactifs de l'oléfine : la double liaison et l'hydrogène en α de celle-ci. Les résultats que nous venons d'exposer nous permettent de préciser nos hypothèses.

En admettant une attaque électrophile par le dipôle $X \overset{\frown}{=} Y$, le centre réactif correspondant du carbure est la double liaison :



Cette hypothèse est certes la plus plausible, mais elle ne saurait expliquer la différence de réactivité des isomères *cis* et *trans*, dans lesquels la double liaison se présente lors de l'attaque d'une manière identique. Celle-ci se produit en effet dans un plan perpendiculaire à celui de la double liaison, là où la densité électronique est maximale. De plus, l'éventuel complexe (III) aurait la même structure qu'il provienne d'une oléfine *cis* ou *trans*.

Par contre, si nous avons affaire à une attaque nucléophile, c'est l'hydrogène en α de la double liaison qui est d'abord concerné. Or il est considérablement plus encombré dans le cas de l'isomère *cis* :



Les modèles moléculaires montrent dans celui-ci un très fort encombrement de l'hydrogène porté par le carbone C_4, dû au méthyle-1. De plus, il existe une répulsion électrostatique entre le méthyle-1 et les méthyles du groupement isopropyle ([6]), ce qui tend bien à amener cet hydrogène dans une position d'encombrement maximal.

Le gène stérique sur l'autre hydrogène en α de l'insaturation, donc un de ceux portés par C_1, tout en étant très importante, l'est cependant relativement moins.

Ceci explique donc bien d'une part la très faible réactivité de l'isomère *cis* et, d'autre part, le plus grand pourcentage de participation de l'hydrogène porté par C_1 dans ce cas. L'obtention presque exclusive de l'anhydride (II) à partir du dérivé *trans*, s'explique par la plus grande tendance de la double liaison à migrer vers l'intérieur de la chaîne, comme nous l'avons déjà constaté à plusieurs reprises [(1), (2), (5)].

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) C. AGAMI, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 25.
(2) C. AGAMI, M. ANDRAC-TAUSSIG et CH. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) K. ALDER, F. PASCHER et A. SCHMITZ, *Berichte*, 76, 1943, p. 27.
(4) J. MATHIEU et J. VALLS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1509.
(5) C. AGAMI, M. ANDRAC-TAUSSIG et CH. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3696.
(6) J. D. ROBERTS, *Basic Principles of Organic Chemistry*, W. A. Benjamin, New-York, 1964, p. 158.

(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de quelques dérivés de l'amino-1 phényl-2 cyclohexène-3*. Note (*) de Mme RAYMONDE DRAN et M. MAX HILL, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation de l'amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 a été réalisée par deux voies différentes :

A. En effectuant une dégradation de Curtius à partir du carbéthoxy-1 phényl-2 cyclohexène-3 [(1), (2)] obtenu par synthèse diénique entre le *trans*-phénylbutadiène et l'acrylate d'éthyle.

B. Par réduction du nitro-1 phényl-2 cyclohexène-3 qui s'obtient en remplaçant dans la synthèse dinéique précédente l'acrylate d'éthyle par le nitroéthylène.

Dans une Note précédente (2) nous avons indiqué la suite des réactions conduisant du carbéthoxy-1 phényl-2 cyclohexène-3 à l'isocyanate de phényl-2 cyclohexène-(Δ-3)-yle (I).

Partant de ce composé, nous avons pu préparer facilement l'amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 et un certain nombre de ses dérivés.

ESTERS CARBAMIQUES (II). — Par ébullition avec les alcools, l'isocyanate (I) fournit avec un bon rendement les uréthanes correspondants; nous avons ainsi préparé : le N-méthoxy-carbonyl-amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 (II*a*, $C_{14}H_{17}NO_2$), F 107° (alcool), aiguilles incolores et le N-éthoxy-carbonyl-amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 (II*b*, $C_{15}H_{19}NO_2$), F 96° (ligroïne), cristaux incolores.

L'hydrolyse par la potasse alcoolique des esters carbamiques (II) conduit à l'amine libre (IV) avec un rendement médiocre.

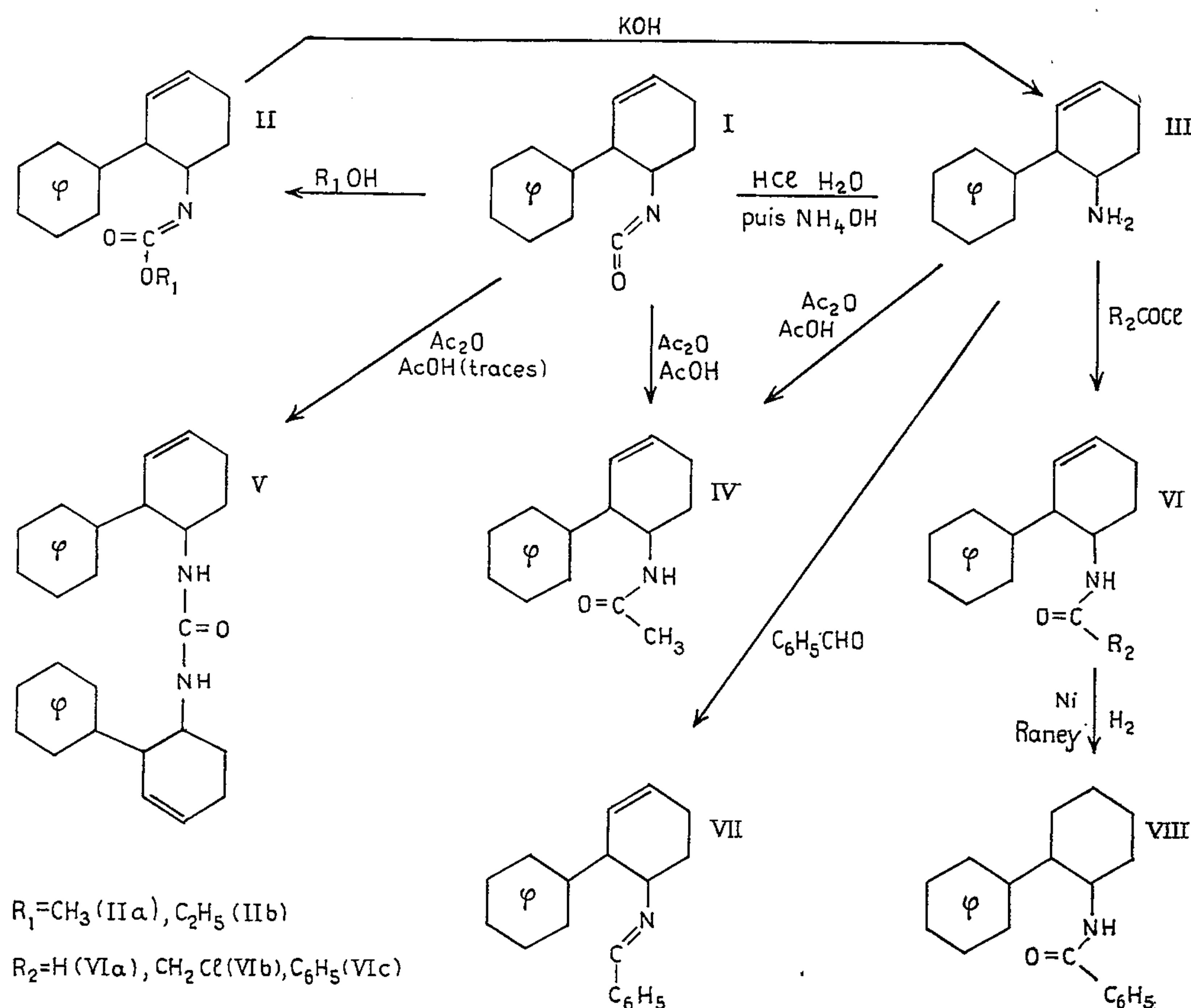
PRÉPARATION DE L'AMINE ET DE SES DÉRIVÉS ACYLES. — L'hydrolyse de l'isocyanate (I) par l'acide chlorhydrique concentré dans le benzène à l'ébullition donne le chlorhydrate de l'amino-1 phényl-2 cyclohexène-3. En traitant le chlorhydrate par l'ammoniaque, on libère l'amine (III) $C_{12}H_{15}$(Rdt par rapport à l'isocyanate : 86 %), $\acute{E}_{0,005}$ 65° ; $n_D^{17,5}$ 1,563; F $\neq$ 20°. Cette amine existe sous deux formes isomères *cis-trans* non séparées et détectées par chromatographie en phase gazeuse. Le dérivé acétylé de l'amine (III) est obtenu par deux méthodes :

a. On chauffe à reflux l'isocyanate (I) avec un mélange 1.1 d'acide et d'anhydride acétique pendant 2 h.

b. On porte à reflux l'amine (III) avec un mélange 1.1 d'acide et d'anhydride acétique pendant 1 h.

Dans les deux cas on obtient le même produit : $C_{14}H_{17}NO$: aiguilles incolores (eau-alcool), F 151,5, Rdt 90 %. La première méthode est plus rapide et donne un meilleur rendement. Si l'on chauffe à reflux l'isocyanate (I) avec de l'anhydride acétique presque pur (traces d'AcOH), le produit obtenu n'est plus (IV) mais une urée symétrique : la di-N,

N'-(phényl-2 cyclohexène-Δ-3)-yle urée (V) ($C_{25}H_{28}N_2O$), cristaux incolores (alcool-eau), F 239°.



Nous avons en outre préparé les dérivés suivants :

— N-formyl-amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 ($C_{13}H_{15}NO$) (VI*a*) : poudre blanche, F 85-86° (éther-éther de pétrole);

— N-chloracétyl-amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 ($C_{14}H_{16}NOCl$) (VI*b*); cristaux incolores (acétate d'éthyle), F 132°,5;

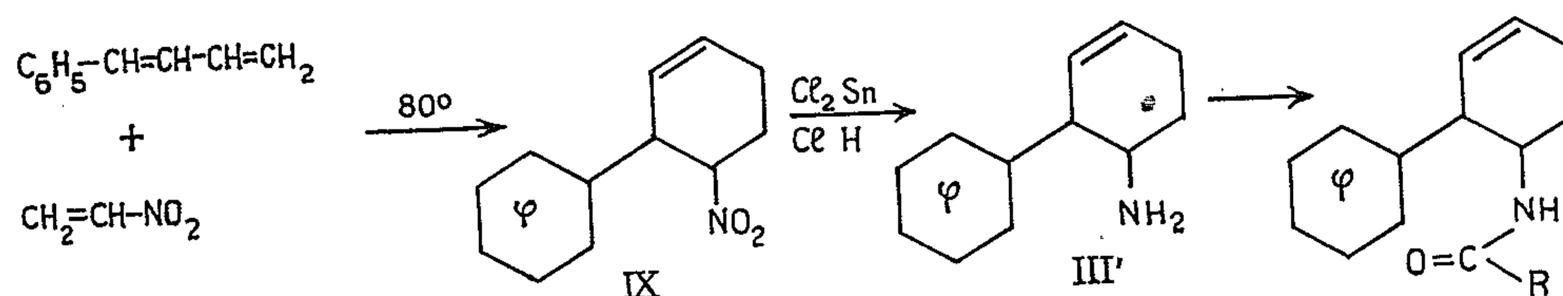
— N-benzoyl-amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 ($C_{19}H_{19}N$) (VI*c*) : poudre blanche (ligroïne), F 148°;

— N-benzylidène amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 (base de Schiff) (VII) : $É_{0,1}$, 141°; F 80°.

L'hydrogénation de la N-benzoyl-amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 en présence de nickel de Raney à pression et température ambiantes fournit la N-benzoyl-phényl-2 cyclohexylamine (VIII) ($C_{19}H_{21}NO$) déjà connue ([3]) : poudre blanche (ligroïne), F 178°.

Préparation de l'amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 a partir du dérivé nitré correspondant. — Cette synthèse qui utilise comme composé intermédiaire le produit d'addition diénique du nitroéthylène sur le phénylbutadiène est plus rapide que la précédente.

Le rendement par rapport au phénylbutadiène est du même ordre de grandeur.



1° *Préparation du nitro-*1 *phényl-*2 *cyclohexène-*3 (IX). — Le nitroéthylène a déjà été utilisé en synthèse diénique [(4), (5)], nous le préparons par déshydratation du nitroéthanol [(6), (7)]. Pour effectuer la condensation, on opère sous atmosphère d'azote et en présence de traces d'hydroquinone, en agitant à froid un mélange de *trans*-phénylbutadiène et de nitroéthylène en léger excès (10 %). On observe une élévation de température de 30°. On chauffe lentement jusqu'à 80° pendant 30 mn. Le nitro-1 phényl-2 cyclohexène-3 (IX) $C_{12}H_{12}NO_2$ est distillé $É_{0,03}$ 90° puis recristallisé, aiguilles incolores (éther-éther de pétrole), F 51-52°, Rdt 55 %.

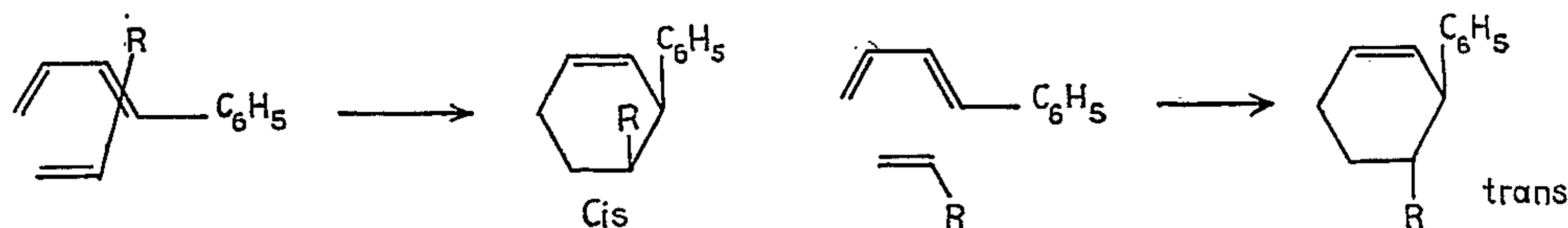
2° L'amino-1 phényl-2 cyclohexène-3 (III') est obtenu en réduisant le dérivé nitré précédent en solution dans l'alcool à 95° par chauffage à reflux avec un excès de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique concentré.

On reprend par l'eau, on neutralise à l'ammoniaque et on extrait au chloroforme l'amine (III'), on la purifie par distillation.

La réduction par le fer, le zinc, l'étain en milieu chlorhydrique ou par l'hydrure double de lithium et aluminium ne donne pas de bons résultats.

On peut se demander si l'amine ainsi obtenue possède la même structure stéréochimique que celle que nous avons obtenue à partir du carbéthoxy phényl-2 cyclohexène. Pour élucider ce point, nous en avons préparé les mêmes dérivés à partir des deux amines d'origine différente. *Tableau page suivante.*

Nous pensons que les deux réactions de synthèse diénique étant données les conditions de température (entre 80 et 105°) donnent des mélanges d'isomères *cis* et *trans*.



Au cours des réactions ultérieures, une isomérisation se produit toujours avec évolution vers la forme cyclohexénique *trans* (thermodynamiquement la plus stable) (8).

SÉRIE A.	SÉRIE B.
Amine préparée par dégradation de Curtius.	*Amine préparée par réduction du dérivé nitré.*

Spectres infrarouges identiques.

Amine libre : $\acute{E}_{0,005}$ 63-65. Hg; $n_D^{17,4}$ 1,563.	*Amine libre :* $\acute{E}_{0,005}$ 62°. $n_D^{17,4}$ 1,5635.
Dérivé benzoylé : F 148° (éther de pétrole : 110-130°), poudre blanche.	*Dérivé benzoylé :* F 141° (acétone-eau); aiguilles incolores : par chauffage, le point de fusion augmente avec le temps et la température de chauffage, il se fixe à 147-148°.

Point de fusion mélangé sans dépression. Spectres infrarouges identiques.

Dérivé benzoylé hydrogéné : F 165° (éther de pétrole : 110-130°), poudre blanche. Si l'on chauffe le produit 30 mn à 166°, puis on recristallise dans l'éther de pétrole 110-130°, le point de fusion se fixe à 178°.	*Dérivé benzoylé hydrogéné :* F 177° (éther de pétrole : 110-130°), poudre blanche.

Ces points de fusion correspondent au N-benzoyle *trans*-2 phénylcyclohexylamine (3).
Point de fusion mélangé sans dépression. Spectres infrarouges identiques.

Dérivé acétylé : Après chauffage 3 h à 100°, F 151°,5, isomère *trans*, aiguilles incolores (alcool-eau).	*Dérivé acétylé :* Après chauffage 3 h à 100°, F 151°,5, isomère *trans*, aiguilles incolores (alcool-eau).

Point de fusion mélangé sans dépression. Spectres infrarouges identiques.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) G. A. REPP et E. C. COYNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1833.
(2) R. DRAN et M. HILL, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 770.
(3) T. R. GOVINDACHARI, K. NAGARAJAN, B. R. PAI et N. ARUMUGAN, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4281.
(4) K. ALDER et E. RÜDER, *Ber. deut. Chem.*, 74, 1941, p. 920.
(5) W. J. BAILEY et H. R. GOLDEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6516.
(6) *Org. Synthèse*, 41, 1961, p. 67.
(7) J. BOILEAU et Y. BUNAVOT, *Mémorial des poudres*, 35, 1953, p. 39.
(8) C. DAVID GUTSCHE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4150.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

GÉOLOGIE. — *Nouvelles observations sur le Précambrien du Nord-Ouest de l'Ahaggar (Sahara algérien).* Note (*) de MM. **Jean Michel Louis Bertrand** et **Renaud Caby**, présentée par M. Jean Orcel.

L'originalité du Précambrien du Nord-Ouest de l'Ahaggar réside dans la présence d'une série à stromatolites rapportée au Pharusien [(1), (2)], bien que très différente des séries pharusiennes du reste de l'Ahaggar.

Dans l'Ahnet, cet ensemble non métamorphique est seulement recoupé par des granites tardifs; il est constitué, on le sait, de bas en haut, par une formation quartzitique (quartzites de l'Ahnet), une formation calcaire à stromatolites, et une formation volcanique rhyolitique (2).

A l'Ouest de l'Ahnet, de nouvelles observations permettent d'établir les rapports (3) de cette série à stromatolites et de la formation volcanique avec les grands ensembles de migmatites.

MÉTAMORPHISME ET MIGMATISATION DE LA SÉRIE A STROMATOLITES. — 1. *A l'Ouest de l'Adrar Taoudrart*, les témoins *non métamorphiques* de la série à stromatolites représentent de petits chicots formant les quelques « gour » dominant les immenses regs de granites et de migmatites.

Plusieurs de ces gour (In Azet, Tessouine, etc.) donnent de bonnes coupes de cette série, parfois en *position renversée* (4) (Nord des Gour Raoua) :

a. Les quartzites massifs, réduits à quelques centaines de mètres, renferment des lentilles de *conglomérats à galets de quartzites* exclusivement (Adrar Ougda, In Azet, etc.), et à ciment arkosique; stratifications obliques et ripple-marks y sont fréquents.

b. Les calcaires ont fourni à leur base des stromatolites du genre « *Collenia* » en de nombreux points, ainsi que des *Conophyton* très mal conservés. D'autres niveaux calcaires plus ou moins silicifiés, accompagnés de jaspes rouges, de quartzites hématitiques, de pélites, etc. consituent l'essentiel de la formation épaisse de plus de 1500 m au Nord des Gour Raoua; celle-ci se termine par des niveaux de quartzites à épidote, associés à des roches basiques (gabbros, dolérites, diabases) qui injectent souvent aussi l'ensemble de la série calcaire sous forme de *sills*.

Dans certains secteurs les roches basiques (gabbros, gabbros amphiboliques), associées à des roches leucocrates (anorthosites) (5) forment de très vastes ensembles (plus de 200 km^2), et ces intrusions présentent alors plus d'analogies avec une *contamination profonde de magma basique et plagioclasique* qu'avec des ophiolites géosynclinales. Partout où il est possible d'observer des contacts, les migmatites (à tendance souvent plus plagioclasique que potassique) et les granites tardi-migmatiques, injectent, sans les transformer profondément, les roches sédimentaires ou éruptives de la série, dont il reste de rares témoins *non métamorphiques*.

2. *A l'Adrar Taoudrart* et dans la région des Gour Raoua, métamorphisme et migmatisation ont affecté uniformément la série. Les quartzites souvent accumulés tectoniquement (Adrar Taoudrart) sont plus ou moins phylliteux, parfois feldspathiques, souvent riches en tourmaline; ils sont associés à des marbres phylliteux, à des amphibolites et à des gneiss plagioclasiques dans lesquels certains phénocristaux hypidiomorphes peuvent représenter d'anciens phénocristaux de roches volcaniques. La cartographie permet d'affirmer qu'il s'agit bien toujours de *la même formation à quartzites et calcaires à stromatolites alors plissée en concordance avec les migmatites*, lorsque le passage des roches non métamorphiques à ces dernières se fait insensiblement (Ouest des Gour Raoua).

3. *A l'Est de l'Adrar Taoudrart*, au-delà d'un accident sinueux subméridien, apparaît la même série, maintenant indemne de métamorphisme comme dans l'Ahnet.

Au sein des quartzites à stratifications obliques et ripple-marks, on retrouve à l'Adrar Adafar les mêmes conglomérats à galets de quartzite, des arkoses, des calcaires; la série est recoupée par des gabbros et des dolérites, puis par des granites subvolcaniques.

La série volcanique. — Comme dans l'Ahnet ([2]), nous retrouvons dans la région du Taoudrart un complexe volcanique. Ici, celui-ci forme un épisode distinct de la série à stromatolites : peu plissées immédiatement à l'Ouest du Taoudrart, *les laves sont en effet discordantes sur la série à stromatolites migmatisée et arasée qui ressort en boutonnières*, truffée d'une multitude de dykes des mêmes roches volcaniques et de roches microgrenues. En bordure des Tassilis, des massifs de granite et de syénite subvolcaniques, auxquels sont associées toute une gamme de roches microgrenues, représenteraient les emplacements d'anciens centres éruptifs importants.

De même, dans la région de l'Erg In Afarag, il existe encore d'importants plaquages et buttes-témoins des mêmes laves qu'il est tentant de relier à celles du massif d'In Zize.

Les laves brun rouge *très fraîches*, dans lesquelles les andésites dominent largement sur les rhyolites, sont accompagnées de brèches et de tufs; les faciès ignimbritiques ne sont pas rares; des basaltes forment localement la base du complexe.

Vers l'Ouest, ce complexe volcanique est limité par un grand accident qu'on suit vers le Nord jusque dans la dépression d'In Semmen. Plus à l'Ouest, nous ne retrouvons que de petits témoins des roches volcaniques, lesquelles passent latéralement à des faciès détritiques et tufacés verts qui prennent alors un grand développement.

La série verte volcano-détritique. — Jusqu'ici assimilée dans notre région à la Série pourprée ([6]), cette série volcano-détritique fortement plissée dans un étroit sillon allongé Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est,

est en fait inséparable de la série volcanique; elle est surmontée et remaniée par la Série pourprée discordante.

Des tufs et des greywakes assez fortement épidotisés, en général très fins, passant à des schistes bleu vert caractéristiques, constituent l'essentiel de cette formation. On y rencontre aussi des arkoses fines, parfois très semblables à celles de la Série pourprée, et des niveaux de calcaires en plaquettes plus ou moins dolomitiques bleu mauve (identiques à certains niveaux de la série à stromatolites) associés à des jaspes.

Enfin existent aussi des conglomérats particulièrement développés dans la partie Nord-Ouest de ce sillon où *ils remanient les roches volcaniques décrites plus haut* (Sud de l'Adrar Ougda). Les autres galets, soit émoussés, soit anguleux, constituent un échantillonnage presque complet des roches de la série sous-jacente migmatisée; quartzites, migmatites, roches basiques, calcaires, etc. Toutes les roches de cette série sont, de plus, affectées par une forte schistosité qui cache le plus souvent la stratification, à la différence des roches de la Série pourprée; de même, leur évolution est assez poussée (néoformation de chlorite, épidote, etc., minéraux peu orientés correspondant à la limite diagenèse-épimétamorphisme).

Vers le Sud, après une interruption au niveau de l'Erg In Afarag la même série plus diversifiée et légèrement plus transformée, s'étale largement (région d'In Zize).

Les conglomérats polygéniques, identiques à ceux de l'Adrar Ougda sont particulièrement abondants au sein de cette série devenue franchement géosynclinale; des laves très épidotisées avec brèches et tufs apparaissent ainsi que de *nombreuses roches basiques variées*; enfin, plus à l'Ouest, d'importants massifs de granites stratoïdes syntectoniques se sont mis en place au sein de cette série qui devient très métamorphique à leur approche.

A l'Ouest du bassin de Série pourprée de Ouallen, nous avons retrouvé encore la même série volcano-détritique riche en conglomérats à gros éléments, ainsi qu'en roches volcaniques diverses. Plus loin de nous, nous devons signaler aussi les grandes analogies que présente cette série avec les formations inférieures (greywakes, arkoses, tufs, calcaires) de la série du Touat [7].

En résumé, nous distinguons dans le Nord-Ouest de l'Ahaggar (partie Sud de la feuille Ouallen au 500 000e) deux ensembles dans le Précambrien, qui appartiennent à *deux orogènes distincts* :

1° *La série à quartzites et calcaires à stromatolites*, jusqu'ici rangée dans le « Pharusien », tantôt profondément migmatisée et injectée de roches basiques et plagioclasiques caractéristiques des zones profondes, tantôt exempte de métamorphisme en certains points privilégiés, dont les rapports vers le Sud avec les formations catamétamorphiques du môle In Ouzzal rangées dans le « Suggarien » devront être précisés.

2° *La série verte volcano-détritique* de type flysch déposée dans un sillon probablement marin, provenant du remaniement des roches de la série ancienne et des matériaux d'un *important volcanisme contemporain rhyolitique à andésitique* continental de type pré-orogénique. Ce second ensemble, très peu métamorphique dans la région considérée, mais à son tour métamorphique et granitisé plus au Sud dans la région d'In Zize, présente, par contre, beaucoup plus d'analogies avec le Pharusien classique : sa *postériorité* par rapport au dépôt, au métamorphisme et au plissement, mais aussi à la pénéplanation de la série ancienne qui représente son socle, ne fait aucun doute dans la région considérée.

Enfin, la Série pourprée ([6]), soit en plaquages pseudo-concordants sous les Tassilis comme dans l'Adafar, soit plus diversifiée et localisée dans des bassins faillés et plissés (région de Ouallen), s'est déposée en discordance sur ces deux séries.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) M. LELUBRE, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1951, p. 88-89; *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 3, 1952, p. 121.

([2]) J. FABRE et J. M. FREULON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4487.

([3]) Nous bornant ici à l'aspect stratigraphique, nous n'aborderons pas les rapports tectoniques de ces formations.

([4]) La polarité est donnée sans équivoque par la croissance des stromatolites et par les stratifications obliques.

([5]) L'origine « ortho » de ces amphibolites est manifeste : si elles forment le plus souvent des bancs peu épais interstratifiés, elles *recoupent* aussi les quartzites et les marbres, ou *sautent* d'un banc à l'autre.

([6]) H. MOUSSU, *in* Carte et notice explicative de la carte géologique au 1/500 000 du Hoggar (*B. R. G. M.*, 1962).

([7]) R. CABY, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1965, p. 71; *Bull. Soc. géol. Fr.* (sous presse).

(*Centre de Recherches sur les Zones arides, Laboratoire de Géologie structurale*, provisoirement : *24, rue Lhomond, Paris, 5e*.)

PÉTROGRAPHIE. — *Les gneiss œillés de Languidou (Sud-Finistère) : un jalon nouveau de la base du Briovérien supérieur dans les schistes cristallins de la Bretagne méridionale.* Note (*) de M. **Jean Cogné** (**), transmise par M. Pierre Pruvost.

Les poudingues de Gourin représentent, en Bretagne médiane, la base graveleuse d'une série à faciès flysch qui caractérise le Briovérien supérieur à la suite des premiers mouvements cadomiens (1). Ces faciès détritiques de base représentent une série fluvio-marine (2) déposée en concordance sur les séries du Briovérien moyen non encore plissées dans cette région. Vers le Nord et le Nord-Est, les poudingues de Plusquellec et de Locquirec, ceux de Parennes, Pont-Landry, Granville, Saint-Germain-d'Ectot, Montchaton, sont autant de jalons progressivement discordants par rapport aux séries plus anciennes, qui permettent de paralléliser cet épandage estuairien avec les zones de soulèvement de la *cordillère normannienne* soumise à l'érosion glaciaire [(1), (3)] (*fig.* 1 A).

Vers le Sud, les relations éventuelles de ces apports détritiques avec l'érosion du domaine ligérien soulevé à la même époque, sont beaucoup moins nettes. Ceci est dû à l'importance de la flexure qui a rehaussé depuis, en Bretagne méridionale, toute l'infrastructure hercynienne (domaine de l'Anticlinal de Cornouaille), ce qui entraîne du même coup la disparition par érosion des zones intermédiaires ayant appartenu à la couverture bordière de la *cordillère ligérienne.*

On sait en effet que cette région de Bretagne méridionale est constituée d'un tréfonds métamorphique et tectonique cadomien, axé d'Ouest en Est sur la grande ligne granito-gneissique de Moëlan-Lanvaux. Au cours des premières étapes de l'orogenèse hercynienne (phase bretonne) ce domaine fut remobilisé obliquement par l'intumescence migmatitique de l'Anticlinal de Cornouaille pour être finalement cisaillé et granitisé le long des zones de flexure limitant cette intumescence (granites syntectoniques) (4).

Il reste donc fort peu d'éléments ayant appartenu au Briovérien supérieur dans cette région deux fois soulevée et métamorphisée, et de ce fait très érodée. Il faut traverser vers le Sud ce domaine constitué de Briovérien inférieur et moyen métamorphique pour retrouver, sur sa retombée méridionale, des faciès détritiques, épimétamorphiques ou non, attribuables à la base du Briovérien supérieur. Ce sont d'abord des microbrèches, des arkoses, quelques poudingues à galets quartzitiques, peut-être mêlés d'apports pyroclastiques lessivés et sédimentés. L'ensemble évolue par recristallisation métamorphique vers des porphyroïdes auxquelles sont associés de remarquables faciès rythmiques identiques aux « séries varvées » de Saint-Pair en Normandie (Belle-Ile, région de la basse Loire) (5). Puis, plus au Sud, on passe à des micropoudingues et grès (Saint-Fulgent) homologues de la série de Gourin (6).

C'est donc de façon assez exceptionnelle, et du fait de leur disposition synclinale particulière en bordure septentrionale de l'axe de Moëlan-Lanvaux, entre l'anticlinal migmatitique de Cornouaille et l'axe migmatitique et granitique du cap Sizun, que les séries métamorphiques de la baie d'Audierne présentent, sous la forme des gneiss œillés de Languidou (en Plovan), un niveau de poudingues métamorphiques constituant un jalon entre ces niveaux détritiques au Nord et au Sud de la Cordillère ligérienne. Les relations de ces « métapoudingues » avec les séries métamorphiques environnantes se présentent ainsi : discordants sur les séries polymétamorphiques représentant le Briovérien inférieur, ils constituent la base d'une série monométamorphique attribuable au Briovérien supérieur et formant le cœur du synclinal (*fig.* 1 B).

Indépendamment de cette discordance, les gneiss œillés de Languidou présentent nettement les caractères d'un métapoudingue (*voir* Planche hors texte). En plus métamorphiques (zone à biotite), ces gneiss sont d'abord très semblables aux porphyroïdes de Belle-Ile. Non seulement on y reconnaît une granulométrie variable à caractère nettement sédimentaire, qu'il s'agisse de stratifications entrecroisées ou de granoclassement, mais encore certains « yeux » se présentent nettement comme des galets polycristallins plus ou moins étirés pouvant atteindre jusqu'à 10 cm. Ils sont répartis en lits séparés par des niveaux plus fins à tendance leptynitique, et les galets occupent de préférence la base des lits œillés.

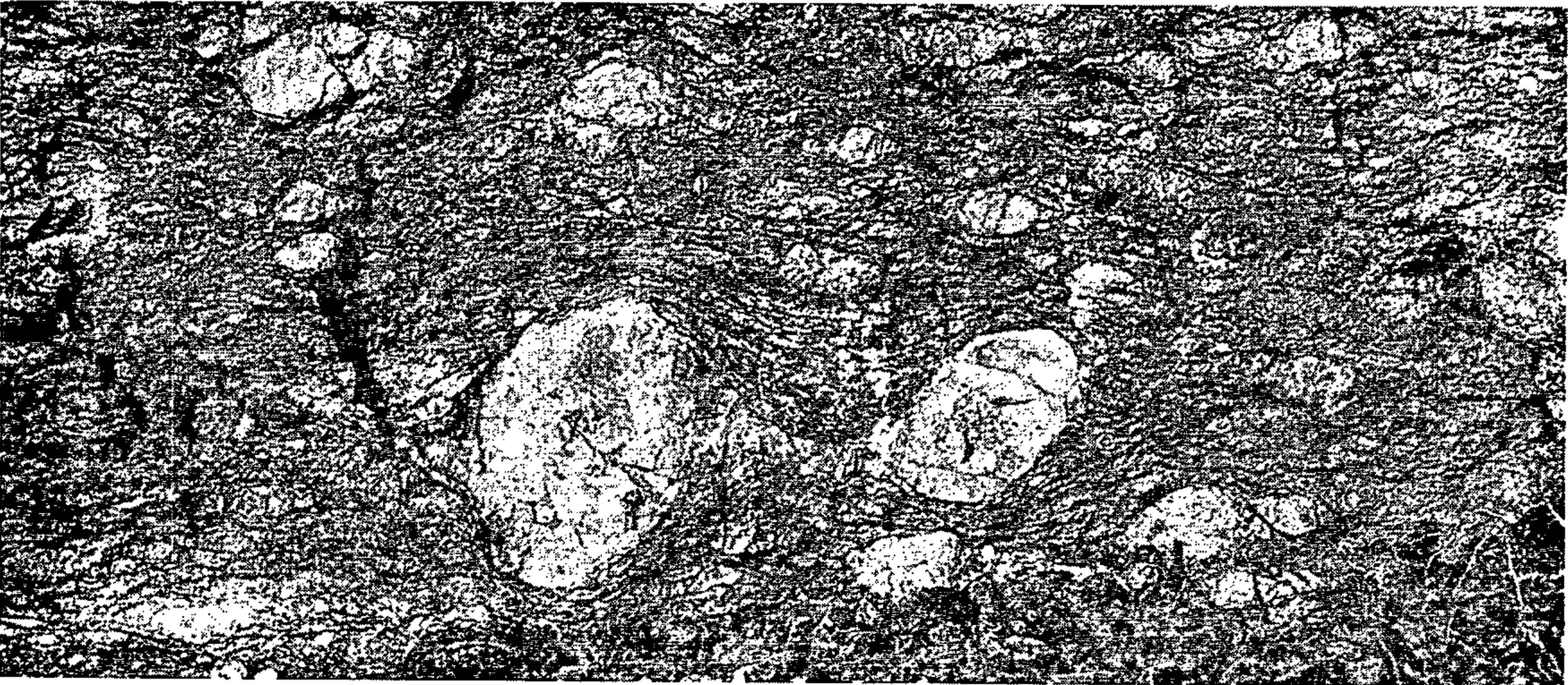
Ces yeux et galets sont toujours constitués par du microcline très intensément quadrillé par le jeu des macles. Les plus petits se présentent en ovoïdes souvent monocristallins, avec macle de Carlsbad, comme dans les porphyroïdes. Mais les plus gros sont constitués par un groupement de petits cristaux de microcline, serrés et juxtaposés comme le seraient les grains de quartz d'une quartzite équigranulaire. On y reconnaît parfois des débris d'oligoclase altéré. La pâte gneissique présente une alternance de lignes micacées et de lits quartzofeldspathiques constitués de quartz plus ou moins étiré et recristallisé et de débris d'oligoclase tordu et altéré, auxquels se surajoutent des cristaux de microcline très frais, analogue à celui des yeux et des galets, toujours intensément maclé. Ce microcline n'est jamais flexuré, bien que ses clivages soient parfois ouverts et ressoudés : sa recristallisation est soumise aux tensions symmétamorphes régionales, accusées tant par le maclage intense que par cette ouverture syncristalline des clivages. Il est donc bien secondaire par rapport au phénomène sédimentaire lui-même. Ce qui conduit à se demander si les galets polycristallins, sinon les « yeux » eux-mêmes, ne seraient pas d'anciens galets quartzitiques ou quartzofeldspathiques non microcliniques dont les grains ont été remplacés par le microcline au cours du métamorphisme. Ce problème rejoint celui, si discuté, de tous les poudingues transformés en gneiss œillés.

L'attribution d'un âge briovérien supérieur à cette ancienne série détritique formant la base des micaschistes monométamorphiques de la baie d'Audierne sur les faciès polymétamorphiques du Briovérien inférieur, se déduit grâce aux connaissances géologiques régionales.

Explication de la Planche.

1. Faciès œillé normal (taille maximum des « yeux » feldspathiques : 2 cm). 2. Faciès « porphyroïde » (avec galets polycristallins de 5 à 8 cm). 3. Stratification entrecroisée (affleurement figuré : 1 m).

1 

2 

3 

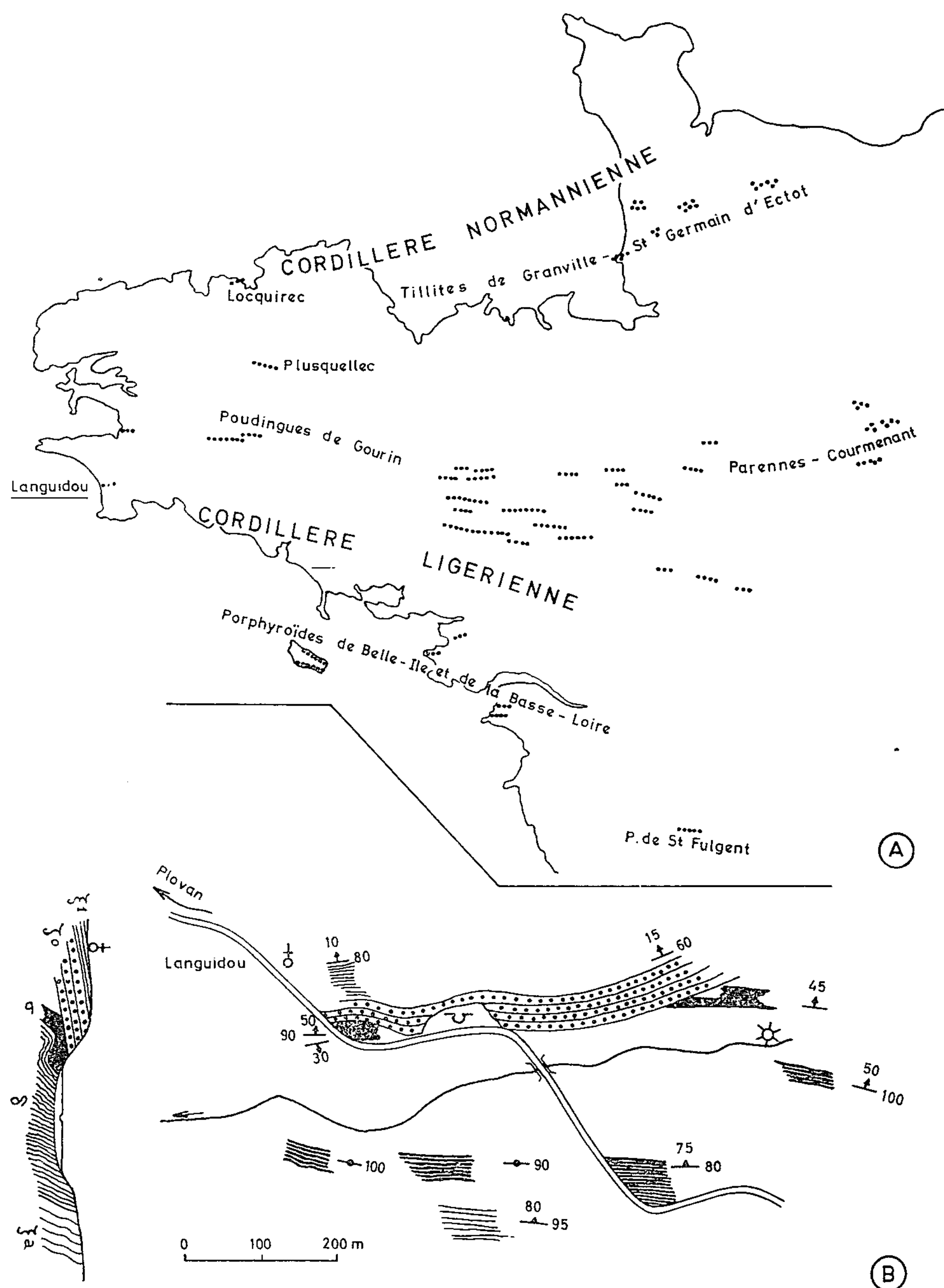


Fig. 1.

Les poudingues de base du Briovérien supérieur et le gneiss œillé de Languidou.

Jalon intermédiaire entre les faciès détritiques marquant la base du Briovérien supérieur de part et d'autre de la cordillère ligérienne (**A**), le gneiss œillé de Languidou (ζ^0) occupe la base d'une série micaschisteuse (ξ^1) discordante sur les serpentines (σ) prasinites (δ) et micaschistes albitiques (ξ^a) représentant le Briovérien inférieur au sein des schistes cristallins de la baie d'Audierne (**B**).

D'une part, en effet, les mouvements orogéniques cadomiens fondamentaux se situent à la fin du Briovérien moyen ou après le Briovérien supérieur, ce qui place de tels dépôts détritiques à la base du Briovérien supérieur ou au cours du Paléozoïque inférieur.

D'autre part, les caractères métamorphiques des séries situées au-dessous et au-dessus de ce niveau, se parallélisent bien avec ce qui résulte partout ailleurs en Bretagne méridionale de la succession des métamorphismes cadomien et hercynien : le premier n'atteint que le Briovérien inférieur et (plus ou moins haut) le Briovérien moyen, au moment de la surrection de la cordillère ligérienne; le second, par contre, reprend ces séries métamorphiques anciennes (faciès polymétamorphiques) en même temps que les sédiments qui les recouvrent (faciès monométamorphiques). Les faciès monométamorphisés discordants sur les faciès polymétamorphisés ne peuvent donc représenter là encore que le Briovérien supérieur ou un niveau transgressif du Paléozoïque inférieur.

La comparaison avec les dépôts caractéristiques de ces étages en Armorique rend le choix aisé et dénué de toute ambiguïté en faveur du Briovérien supérieur.

(*) Séance du 23 août 1965.

(**) Cette note remplace celle du même auteur, présentée le 23 août 1965 par M. Pierre Pruvost et insérée dans le n° du 13 septembre 1965 (groupe 9) pages 2237 à 2240 : Une erreur de mise en pages a nécessité une nouvelle insertion.

(1) J. Cogné, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7, IV, 1962, p. 413-430; L. Dangeard, F. Doré, P. Juignet, *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dyn.*, 4, 1961, p. 251-261.

(2) A. Philippot et J. J. Chauvel, *Bull. Soc. Géol. Min. Bretagne*, nouv. série, 2, 1957, p. 15-34.

(3) M. J. Graindor, *Mém. Expl. Carte Géol. dét. France*, 1957, 211 pages; P. Juignet et M. J. Sainsaulieu, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 289-291.

(4) J. Cogné, *Mém. Expl. Carte Géol. dét. France*, 1960, (*Thèse*, Strasbourg, 1957); J. Cogné, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 7, II, 1960, p. 213-226; J. Cogné, *C. R. Sess. Extr.* in *Bull. Soc. Belge Géol. Paléont. Hydr.*, LXXIII, 1964, p. 239-243.

(5) J. Cogné, *Comptes rendus*, 252, 1960, p. 2569.

(6) G. Mathieu, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 55, 1957, 253, 46 pages.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, 1, rue Blessig, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur la possibilité d'étendre la notion d'indices granulométriques de A. Rivière au domaine de la morphométrie dans le cas des sables.* Note (*) de M. **Jean Rousseau**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On entend par morphométrie la mesure des trois « cotes d'encombrements » principales d'un grain. La notion d'indice d'évolution de A. Rivière peut être étendue à la morphométrie, et, du fait que pour un grand nombre de sables une seule espèce minérale, le quartz, est prépondérante, l'étude de l'évolution morphométrique de ces sables se ramène à son étude granulométrique.

Un grain de sable, ou même plus généralement une particule sédimentaire, présente trois dimensions principales ramenées à un système d'axes orthogonaux.

On parle donc très souvent de longueur, de largeur et d'épaisseur, sans préciser que ces segments peuvent ne pas être concourants. En fait une particule n'est pas nécessairement symétrique ni régulière et il semble qu'on doive de préférence adopter la notion de « cotes d'encombrements » définies comme la mesure des trois arêtes caractéristiques du parallélépipède rectangle exinscrit à la particule (de telle manière que les plus grandes dimensions de la particule et du polyèdre soient portées par des axes parallèles).

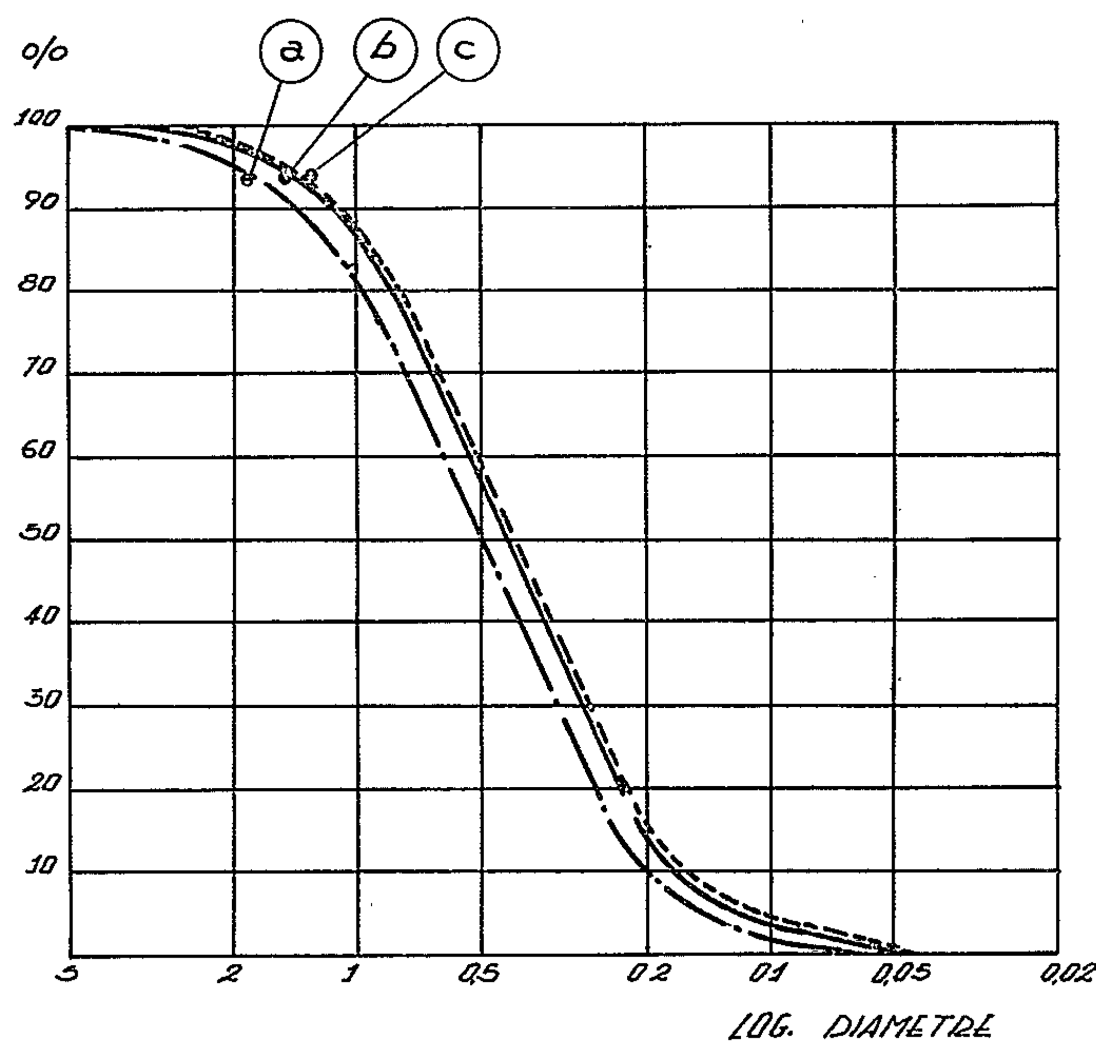
A. Rosfelder a proposé (1) d'adopter le terme intercept pour désigner ces trois dimensions, avec les notations *a*, *b* et *c* se rapportant respectivement et dans l'ordre, à l'intercept maximal (longueur), à l'intercept intermédiaire (largeur) et à l'intercept minimal (hauteur).

La granulométrie traditionnelle pratiquée à l'aide de tamis à mailles carrées ou à l'aide de tôles perforées permet la mesure de l'intercept, *b* avec une précision variable suivant la symétrie des grains et suivant la forme des orifices. Pour l'étude des particules de dimensions *b* inférieures à 3 mm il est usuel d'employer une série de tamis à mailles carrées. Dans ce cas A. Rosfelder (1) propose d'admettre que l'intercept de refus *b* est égal pour chaque tamis à 1,3 *m*, *m* étant le côté de la maille du tamis utilisé.

A. Rivière a montré [(2), (3)] comment les indices d'évolution définis à propos des courbes cumulatives (suivant *b*) permettrait de rattacher les caractéristiques granulométriques d'un sédiment à ses conditions dynamiques de dépôt, et j'ai pu indiquer à ce sujet (4) qu'il existait une sorte de loi d'association entre les faciès granulométriques des fractions grossières et des fractions fines d'un sédiment présentant une courbe cumulative unimodale ou même une courbe amodale de courbure non régulière.

J'ai pensé qu'il était intéressant d'étendre la notion de « faciès granulométrique » (2) et de l'utiliser dans le cas de courbes construites à partir de la mesure des trois intercepts. Il m'est apparu en effet qu'une telle tentative était utile pour aborder l'étude des relations qui existent entre la texture d'un sédiment et les conditions dynamiques de son dépôt.

J'ai effectué la mesure systématique des intercepts *b* et *c* sur 50 sables de grain moyen *b* variable entre 0,09 et 1 mm et la mesure de l'intercept *a* sur 20 sables choisis parmi les précédents. La mesure de *b* a été effectuée au moyen de tamis à mailles carrées et la mesure de *c* a été pratiquée au moyen de tamis à grilles. J'ai constaté que les courbes cumulatives suivant *b* et *c* étaient toujours pratiquement confondues et que par conséquent la correction de A. Rosfelder ([1]) déduite d'une statistique englobant des sédiments de natures minéralogiques différentes, était inutile



Courbes cumulatives construites suivant la mesure des intercepts *a*, *b* et *c* pour un sable quartzeux.

dans le cas des sables étudiés où l'élément quartzeux atteint une proportion moyenne de 80 %. Puisque les intercepts *b* et *c* étaient égaux, il me devenait facile de mesurer l'intercept *a* par l'intermédiaire des rapports *a*/*b* ou *a*/*c* (identiques). J'ai étudié ces rapports au moyen du microscope binoculaire à micromètre et j'ai trouvé une valeur de ces rapports variant entre 1 et 1,6 avec un maximum de fréquence égal à 1,2.

J'ai pu déduire de ces mesures une série de courbes cumulatives suivant les divers intercepts (trois pour chaque sable), courbes auxquelles j'ai appliqué les transformations canoniques déjà utilisées précédemment ([4]).

Les courbes suivant *a*, *b* et *c* étant sensiblement parallèles ou même confondues (*figure*) les indices d'évolution et les indices de classement correspondants restent pratiquement identiques entre eux pour un même sable.

La morphométrie des grains constitutifs d'un lot sableux est ainsi étudiée du point de vue de son évolution sous l'action globale (mécanique et physicochimique) du milieu transporteur à partir des indices granulométriques seulement.

Cette simplification est logique si l'on retient que l'altération d'une particule au cours du processus de sédimentation dépend de sa dimension, de son poids spécifique, de sa forme (native ou réduite), de sa nature minéralogique et de ses propriétés mécaniques telles que résilience, dureté, élasticité, striction. En effet dans le domaine granulométrique étudié, le constituant minéralogique principal est le quartz (80 % en moyenne) et les facteurs d'altérabilité différentielle se réduisent à des facteurs de dimension et de forme qui sont eux-mêmes interdépendants du fait de la structure du réseau cristallin du quartz.

Conclusion. — La répartition des grains suivant l'un quelconque des intercepts obéit aux lois de l'évolution indiquées par A. Rivière ([1]).

Connaissant N_s, N_i, g la place relative du mode y_m et le grain moyen D 50 d'un sable (quartzeux) analysé du point de vue de l'intercept b ([4]), il est possible de la caractériser et de la classer granulométriquement et morphométriquement en fonction de son évolution.

Comme il s'agit de critères simples, nets et globaux, il devient assez simple de comparer caractéristiques granulométriques et morphométriques d'une part et caractéristiques mécaniques (perméabilité, porosité, déformabilité en masse ou rupture) d'autre part, sous réserve d'utiliser également dans ce second domaine des critères du même ordre.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) A. Rosfelder, *Thèse Doc. Sc. nat.*, Alger, n° 11, 1960.
([2]) A. Rivière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, 1952, p. 155-167.
([3]) M. A. Rivière et A. Rivière, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3396.
([4]) J. Rousseau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3653.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, rue de l'Université, Poitiers Vienne.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur l'existence d'une structure zonale de la basse atmosphère, principalement dans l'hémisphère Sud.* Note (*) de MM. **Gérard Lambert**, **Jacques Labeyrie** et Mlle **Bénédicte Ardouin**, transmise par M. Francis Perrin.

L'excellente reproductibilité de fluctuations marquées de la concentration atmosphérique des aérosols radioactifs artificiels, mesurée entre 50° Nord et 67° Sud, amène à considérer que l'ensemble de la basse atmosphère présente une structure zonale permanente, principalement dans l'hémisphère Sud.

1. Dans une Note précédente [1], l'étude de la concentration des aérosols radioactifs artificiels en fonction de la latitude, nous a conduits à admettre l'existence d'une barrière de diffusion séparant les troposphères Nord et Sud. Les données numériques les plus révélatrices avaient alors été obtenues en mesurant la radioactivité β globale de prélèvements quotidiens d'aérosols réalisés à bord des navires chargés du transport des expéditions antarctiques françaises.

Les mesures ont été poursuivies, au cours des années 1962 à 1964 à bord du *Magga Dan*, puis du *Thala Dan*, qui effectuaient de fin octobre à mi-décembre le trajet le Havre-Terre Adélie, *via* Panama et l'Australie, ainsi que du *Galliéni* qui effectuait de novembre à mi-décembre le trajet Marseille-îles Kuerguelen *via* Suez et la Réunion. En 1961, le *Magga Dan* effectuait la plus grande partie de son trajet en suivant un itinéraire proche de celui du *Galliéni*, mais rejoignait le premier itinéraire au-delà de 30° Sud. En février-mars 1961, 1963 et 1964 des prélèvements ont également été effectués pendant le voyage de retour Terre Adélie-le Havre, *via* l'Australie, Suez et Gibraltar.

2. L'ensemble des résultats obtenus est indiqué sur les figures 1 et 2 en coordonnées semi-logarithmiques, et complété par l'indication de la valeur moyenne obtenue pour le mois de décembre dans les stations fixes de Nouméa, Kerguelen et Terre Adélie.

Les trois séries de courbes correspondant aux trois types de parcours que nous avons décrits présentent les caractéristiques suivantes :

1° Dans chaque série de courbes on retrouve d'année en année à la même latitude, les accidents suivants :

— Une profonde échancrure, voisine de l'équateur, qui limite les zones fortement contaminées de l'hémisphère Nord (la barrière équatoriale).

— Entre l'équateur et 40° Sud : une zone à radioactivité moyenne, limitée de part et d'autre par une baisse extrêmement brutale, et partagée par une entaille voisine de 25° Sud.

— Plus au Sud : une zone très faiblement contaminée qui s'étend jusqu'au continent Antarctique, où la radioactivité artificielle semble remonter quelque peu.

2° Dans l'hémisphère Nord, diverses fluctuations limitées semblent également se correspondre, d'année en année, mais beaucoup moins nettement que dans l'hémisphère Sud.

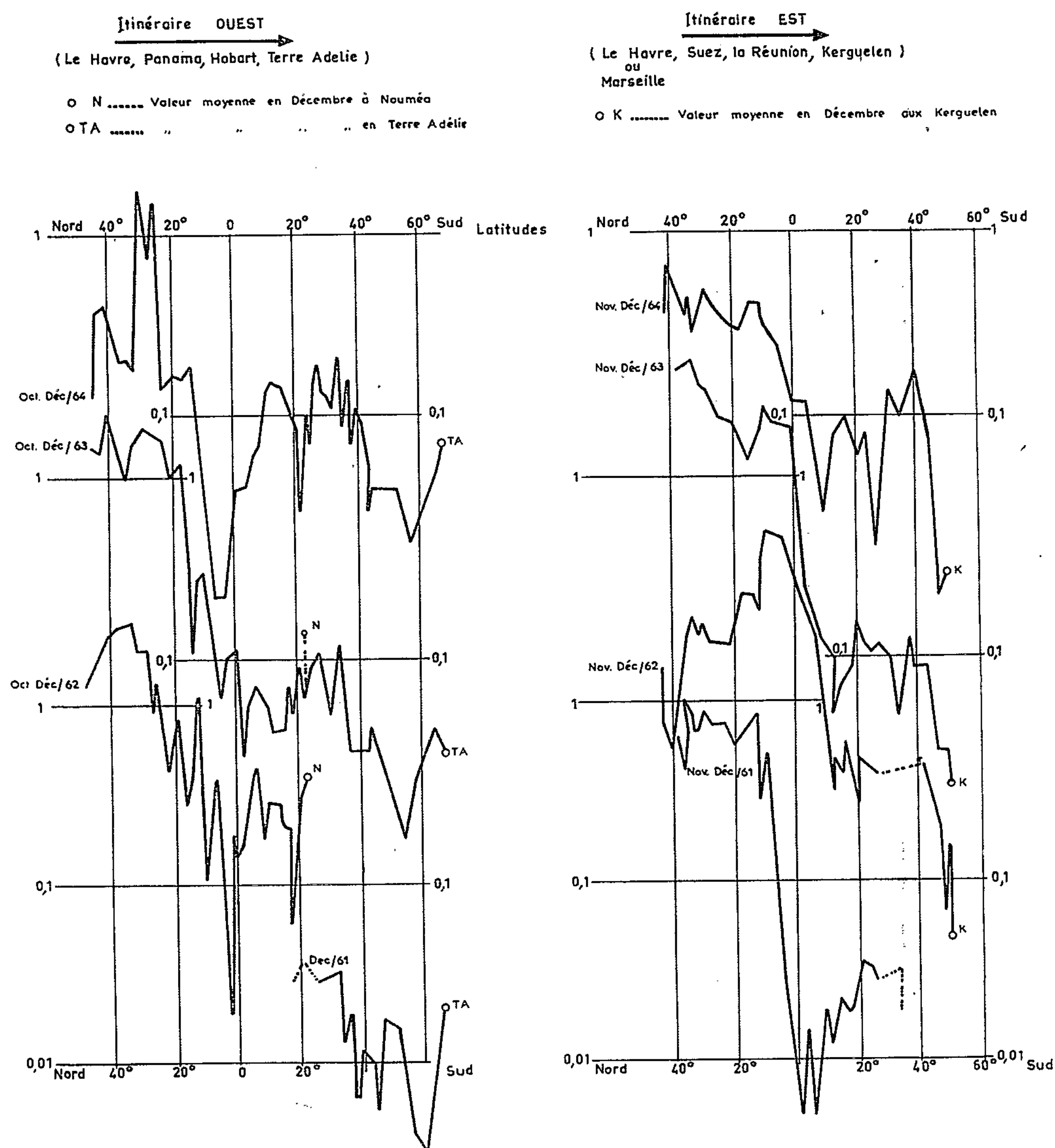


Fig. 1. — Concentration des aérosols radioactifs artificiels mesurée à bord de bateaux (picocuries par mètre cube d'air).

3° Le long de l'itinéraire Est, ces différents accidents sont décalés de 10 à 15° vers le Sud, par rapport à l'itinéraire Ouest.

4° En février-mars, tous les accidents précédents se retrouvent, mais légèrement décalés vers le Nord, à l'exception de l'entaille initialement située vers 25° Sud.

3. Si l'on se souvient du fait que le temps moyen de séjour des aérosols dans la troposphère n'excède pas 40 jours et qu'ainsi la quasi-totalité

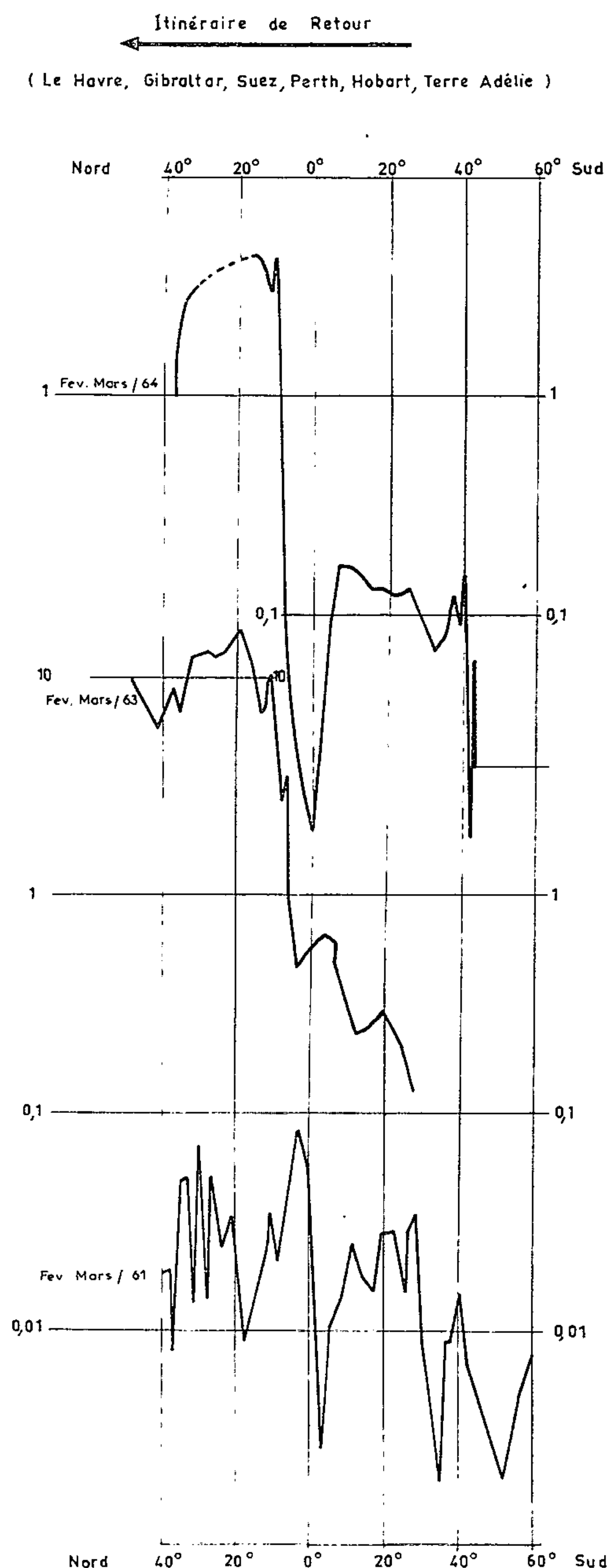


Fig. 2. — Concentration des aérosols radio-actifs artificiels mesurée à bord de bateaux (picocuries par mètre cube d'air).

des aérosols radioactifs artificiels recueillis provient du réservoir stratosphérique formé par les explosions nucléaires successives, on ne peut manquer d'être frappé par la brutalité des variations de concentration

observées au niveau du sol, ainsi que par leur parfaite reproductibilité, d'année en année, le long de différents méridiens, et à différentes saisons.

On est alors conduit à admettre que les transferts entre stratosphère et troposphère se produisent à des latitudes préférentielles bien déterminées, et que l'extrême faiblesse des transferts méridiens à basse altitude définit ensuite une succession de zones contaminées, séparées par des zones beaucoup moins contaminées, qui apparaissent comme autant de barrières de diffusion méridienne.

4. *En conclusion*, l'ensemble de la basse atmosphère, et non pas seulement les régions équatoriales, se présenterait comme une série de zones découpées à la surface du globe par des plans grossièrement parallèles, inclinés d'une dizaine de degrés par rapport au plan équatorial et coupant le méridien zéro en décembre vers 10° Nord, 10° Sud, 25° Sud, 45° Sud et probablement 70° Sud.

En cours d'année, l'ensemble de ce système se déplacerait en suivant à peu près le mouvement apparent du soleil, avec toutefois une amplitude ne dépassant pas une dizaine de degrés, mouvement que nous avions pu mettre en évidence à l'échelle de la France (2), (3), et qui se traduit par des variations saisonnières de concentration, constatées dans toutes les stations fixes situées en dehors de la zone 40 à 70° Sud.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) J. LABEYRIE et G. LAMBERT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2664.

(2) G. LAMBERT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4064.

(3) G. LAMBERT, *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1963.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Service d'Électronique physique,*
et *Centre des Faibles radioactivités du C. N. R. S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les modalités de la guttation du coléoptile de jeunes germinations d'Orge.* Note (*) de M. **André Perrin**, présentée par M. Roger Heim.

Chez de jeunes germinations d'Orge on observe souvent la guttation au niveau de deux plages diamétralement opposées, près du sommet du coléoptile. A l'une des plages correspond la guttation active de celui-ci, à la plage opposée, la guttation de la jeune feuille enfermée dans cet organe qui ne fait que rejeter passivement le liquide par son orifice.

Les germinations de Graminées constituent un excellent matériel pour l'étude de la guttation et une grande partie des travaux dans ce domaine porte sur le coléoptile et la jeune feuille. Il n'en demeure pas moins que nos connaissances sur les modalités de la guttation du coléoptile sont encore très imprécises.

On sait depuis Haberlandt [1] que le coléoptile possède à son sommet un groupe de stomates et Mouravieff [2] a montré sur le genre *Triticum* que ceux-ci ne sont pas constamment ouverts, contrairement à ce qu'on pense habituellement. Ces stomates assurent la guttation du coléoptile pendant très longtemps et même après la sortie de la jeune feuille, si les conditions d'humidité et de température demeurent satisfaisantes (*photo* C).

Si la germination s'effectue de telle sorte que l'embryon soit placé à la partie supérieure du caryopse et que la jeune plantule ne subisse aucune torsion au cours de sa croissance, le groupe de stomates du coléoptile se trouve situé du côté du scutellum et la guttation s'observe toujours à cet endroit sous forme d'une large goutte. Il n'est cependant pas rare de noter un rejet de liquide au niveau d'une plage diamétralement opposée à celle du groupe de stomates (*photo* B).

Bien que l'homologie du coléoptile soit encore discutée, depuis l'étude du développement de l'embryon du genre *Streptochæta* par Reeder [3], l'hypothèse selon laquelle cet organe est de nature foliaire est généralement retenue [4] et il ressort que le coléoptile n'est pas dans tous les cas une structure fermée [5]. On peut observer près de son extrémité libre, une petite fente située sur le côté opposé au scutellum. Cet orifice existe chez l'Orge (*photos* A et D) et c'est à son niveau, donc à l'opposé du groupe de stomates, que peut s'établir la guttation. Lorsque les conditions d'humidité ambiante sont insuffisantes pour permettre la guttation du coléoptile par les stomates, il se produit parfois un rejet de liquide au niveau de son orifice. L'écoulement observé est certainement dû, au moins en majeure partie, à la guttation de la jeune feuille encore enfermée dans

le coléoptile, ce qui lui assure une atmosphère pratiquement saturée. En effet, nous avons vérifié que privée de son coléoptile, mais placée dans de bonnes conditions d'humidité, la jeune feuille « gutte », sa jeunesse ne pouvant être qu'un facteur favorable comme l'ont signalé Höhn et Frey-Wyssling ([6]).

Lorsque la plantule est plus âgée, il est remarquable de constater, tout au moins en ce qui concerne le coléoptile et les deux premières feuilles, que les plages de rejet de ces organes sont toujours opposées. La goutte élaborée par le groupe de stomates du coléoptile est opposée à celle rejetée par la première feuille, celle de la seconde feuille l'étant de la même façon

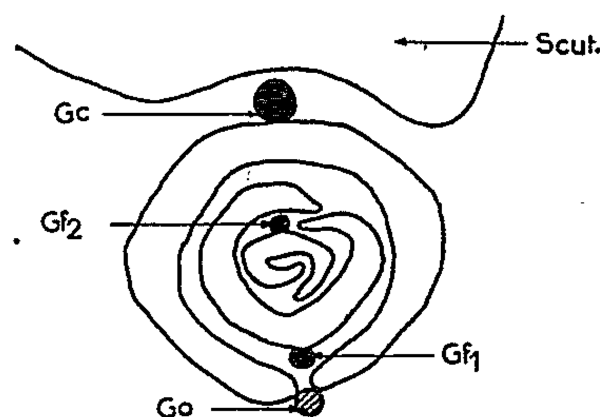


Fig. 1. — Schéma théorique de la coupe transversale d'une jeune germination d'Orge, au niveau de l'orifice du coléoptile, localisant la guttation des différents organes. (Scut., Scutellum; Gc., Gf 1, Gf 2, guttation du coléoptile et des deux premières feuilles; Go., guttation au niveau de l'orifice du coléoptile.)

par rapport à la première (*fig.* 1). Comme nous l'avons déjà signalé ([7]), la formation à l'extrémité du limbe des feuilles, après quelques heures de guttation, de gouttes « surnuméraires » et de position mal définie, est fréquente.

En résumé, le liquide qui perle à l'orifice du coléoptile, provient de la guttation de la jeune feuille à l'intérieur de cet organe qui ne fait que le véhiculer et le rejeter. La sortie de la première feuille s'effectuant par cet orifice, les stomates groupés près du sommet du coléoptile ne se trouvent donc jamais détériorés. De ce fait la guttation du coléoptile s'observe encore durant un certain temps, mais par contre aucun rejet n'a plus lieu au niveau de l'orifice alors occupé par la première feuille.

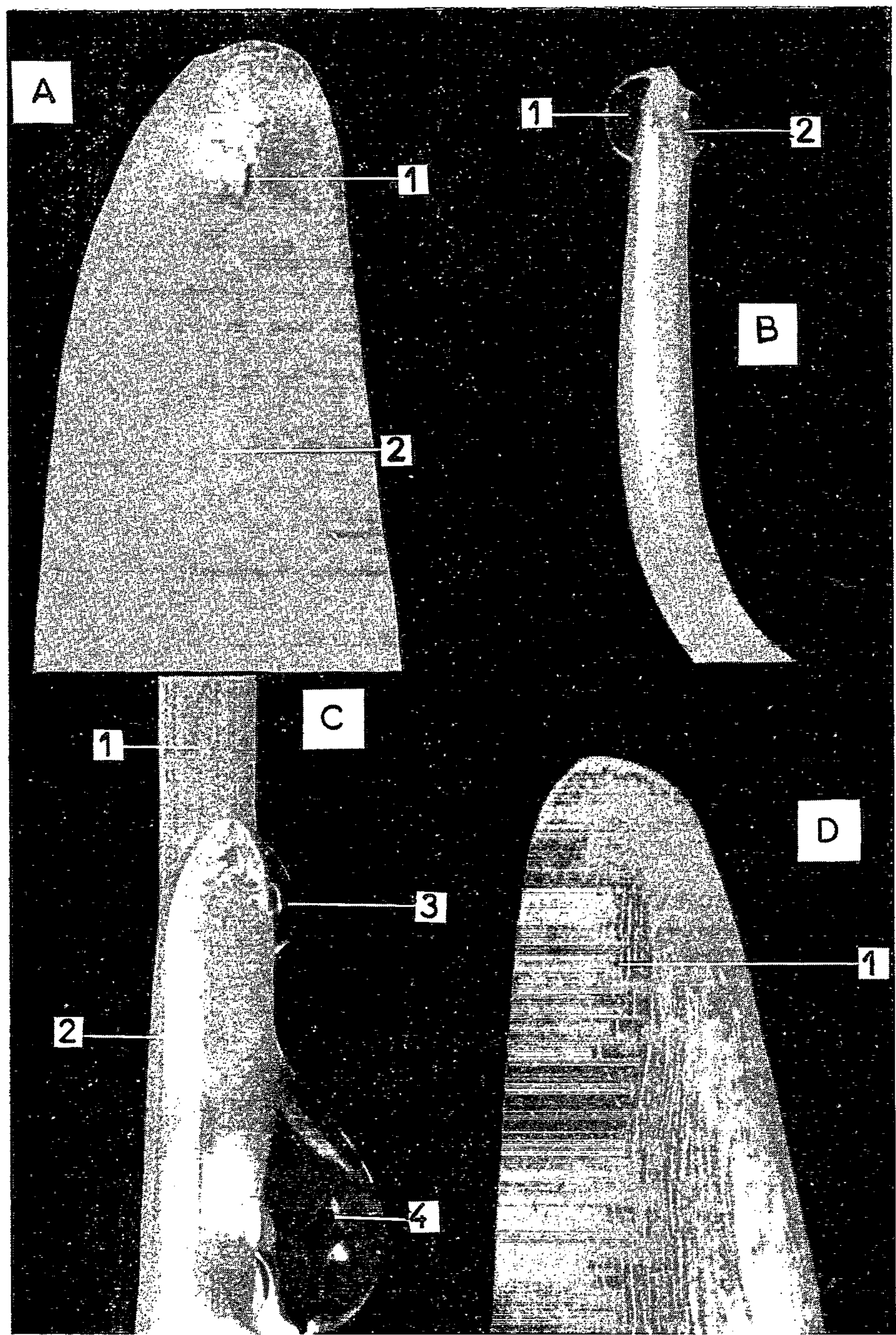
Explication de la Planche.

Photo A (G × 50) : Extrémité d'un jeune coléoptile d'Orge et son orifice (1). Position de la feuille vue par transparence (2).

Photo B (G × 5) : Jeune coléoptile d'Orge en guttation. En (1) guttation du coléoptile, en (2) guttation due à l'activité de la feuille.

Photo C (G × 10) : Guttation (3-4) du coléoptile d'Orge âgé (2). La feuille (1) est épanouie.

Photo D (G × 30) : Orifice (1) du coléoptile à la sortie de la feuille.


A
1
2
B
1
2
C
1
2
3
4
D
1

Dans le cadre des hypothèses sur l'homologie du coléoptile, la localisation de la guttation active de cet organe par rapport à celle des feuilles, tend à confirmer sa nature foliaire.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) G. HABERLANDT, *Sitz. Akad. wiss. Wien, Nat. cl.*, 104, 1895, p. 55-116; *Physiologische Pflanzenanatomie*, W. Engelmann, Leipzig, 1918, 650 pages.

(2) I. MOURAVIEFF, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2185.

(3) J. R. REEDER, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 77-80.

(4) L. EMBERGER, *Traité de Botanique*, tome II : *Les végétaux vasculaires*, Masson et Cie, Paris, 1960, 1539 pages.

(5) I. N. POLUKINA, *Dolk. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 116, n° 4, 1957, p. 694-695.

(6) K. HÖHN, *Akad. Wiss. Lit., Math. naturwiss. Kl.*, n° 2, 1950, p. 10-41; A. FREY-WYSSLING, *Ber. schweiz. bot. Ges.*, 51, 1941, p. 321-325.

(7) A. PERRIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3085.

(Laboratoire de Biologie végétale, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La plante adulte de Tabac : Mise en évidence et répartition du système auxine-oxydasique.* Note (*) de Mme **Jenny Phipps**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude de l'auxine-oxydase des feuilles de plante adulte de Tabac et de son inhibiteur spécifique indique qu'ils paraissent bien jouer un rôle particulier dans le développement et le vieillissement des limbes foliaires.

Une AIA-oxydase a déjà été mise en évidence dans les plantules étiolées et vertes de diverses espèces de *Nicotiana* ([1]), de même que dans les cals de tige cultivés *in vitro* ([2]).

Nous avons montré antérieurement que, dans les limbes foliaires de ces plantes, un inhibiteur puissant masque totalement l'activité enzymatique des extraits bruts.

Séparer l'enzyme de son inhibiteur est difficile à cause des propriétés de ce dernier. Propriétés qui ont déjà été exposées dans une Note précédente ([3]) et dont nous ne rappellerons ici que les deux plus importantes.

— l'inhibiteur n'est pas dialysable;

— il précipite avec la fraction protéique, lorsqu'on utilise l'alcool, l'acétone ou le sulfate d'ammonium comme agent de précipitation.

Cependant, nous avons mis au point un procédé efficace (tout au moins dans le cas d'extraits bruts) qui permet de purifier l'enzyme et qui nous a, en même temps, conduite à l'identification de cet inhibiteur.

Il faut remarquer que les extraits bruts de tiges, pétioles et nervures, non chlorophylliens comme dans la variété « white burley blanc », ou peu chlorophylliens comme dans la majorité des espèces, dégradent l'AIA en l'absence de purification préalable. Plus généralement, nous pouvons dire que, dans la famille des Solanacées, l'inhibiteur se trouve présent dans les organes chlorophylliens, par exemple les feuilles, des genres *Nicotiana*, *Solanum*, *Lycopersicum*, *Hyosciamus*, et par contre ne se rencontre pas dans les germes et tubercules de *Solanum*, les tiges et les pétioles de certaines espèces de *Nicotiana*, les plantules étiolées. Ces résultats impliquent que la présence de l'inhibiteur se trouve liée à celle de la chlorophylle. Leur rapport véritable sera discuté et étudié de manière plus détaillée dans une publication ultérieure.

De façon habituelle, il n'y a, comme nous l'avons dit plus haut, aucune activité des extraits bruts de limbes foliaires. Cependant, on peut mettre en évidence une certaine activité enzymatique dans des extraits de feuilles en agissant judicieusement sur les conditions culturales et techniques suivantes :

— Choix de l'espèce ou de la variété et de l'époque de culture;

— Age de la plante;

— Position de la feuille utilisée, sur la tige;
— Dilution convenable de l'extrait foliaire;
— Choix des effecteurs.

Définition des « activités apparentes » et réelles d'un extrait. — Le tableau I montre les variations de l'activité enzymatique en fonction de la dilution de l'extrait brut, toutes les conditions favorables énumérées ci-dessus, étant réunies.

Nous définissons cette activité comme « l'activité apparente ».

TABLEAU I (*).

Variations de l'activité apparente en fonction de la concentration des extraits.

Activité en microlitres O_2 absorbés.

Espèce.	État des plantes ou des organes.	Concentration (de l'extrait ml). 0,2.	0,4.	0,6.
N. tabacum white burley blanc..	Feuilles moyennes	37	8,5	0
N. glutinosa..................	Plante âgée, feuilles moyennes	51,4	57,5	0
	Plantes jeunes entières, tiges et pétioles compris	57,9	62	51

(*) Conditions d'expérience : 2.4-DCP et $MnSO_4$, H_2O, 2 µ moles; AIA, 4 µ moles; volume total : 2 ml

Comme l'indique le tableau II « cette activité apparente » est presque toujours inférieure à « l'activité réelle », c'est-à-dire celle de l'enzyme purifiée.

TABLEAU II.

Comparaison entre « activités apparentes » et activité réelle d'une même quantité d'extrait purifié.

Espèce	*N. tabacum* white burley blanc. Feuilles jeunes.	Feuilles moyennes.	*N. glutinosa.* âgé.	jeune.
Extrait brut..............	6	40,8	57,5	62
» purifié............	64,4	68,2	92,3	74

Répartition de l'enzyme dans les parties aériennes. — Dans la plante adulte, la moelle, bien que ne contenant pas d'inhibiteur, est dépourvue d'activité enzymatique vis-à-vis de l'AIA.

TABLEAU III.

Répartition de l'enzyme dans la plante.

N. tabacum white burley blanc.	Tige. Écorce.	Moelle.	Nervures et pétioles.	Feuilles moyennes.
O_2 absorbé en 90 mn..........	65	3,5	24,5	8,5

Les rapports entre l'activité enzymatique et l'inhibition. — Le gradient de répartition de l'inhibiteur a été précisé grâce au pouvoir inhibiteur exercé par l'extrait étudié, sur une préparation très purifiée obtenue à partir de plantules étiolées et utilisées comme enzyme de référence : E_r.

TABLEAU IV.

Répartition de l'enzyme dans les feuilles.

(Pour chaque feuille le nombre du haut représente l'activité apparente en microlitres O_2 absorbés en 60 mn et le nombre du bas, le pour-cent d'inhibition exercé par une même quantité d'extrait sur l'enzyme de référence E_r.)

	Lot 1 sain.	Lot 2 virosé.	Lot 3 sain.	Lot 4 virosé.
Feuille n° 5.......	54,5	33,1	Fanée	Fanée
	43,2	69,6	–	–
» 6.......	35,6	43,2	33,4	26,2
	70	73,7	78,5	77,2
» 7.......	2	17,7	12	32
	80	89,6	88	81
» 8.......	0	14,7	–	12
	88	89,1	91,1	79,1
» 9.......	Non développée	Non développée	0	0
	–	–	93,5	81,7

Les feuilles sont numérotées de bas en haut, feuilles cotylédonaires comprises.

Nous voyons dans le tableau IV que pour les quatre lots de plantes dont les résultats sont groupés ici :

1° le pouvoir inhibiteur diminue avec l'âge des feuilles;

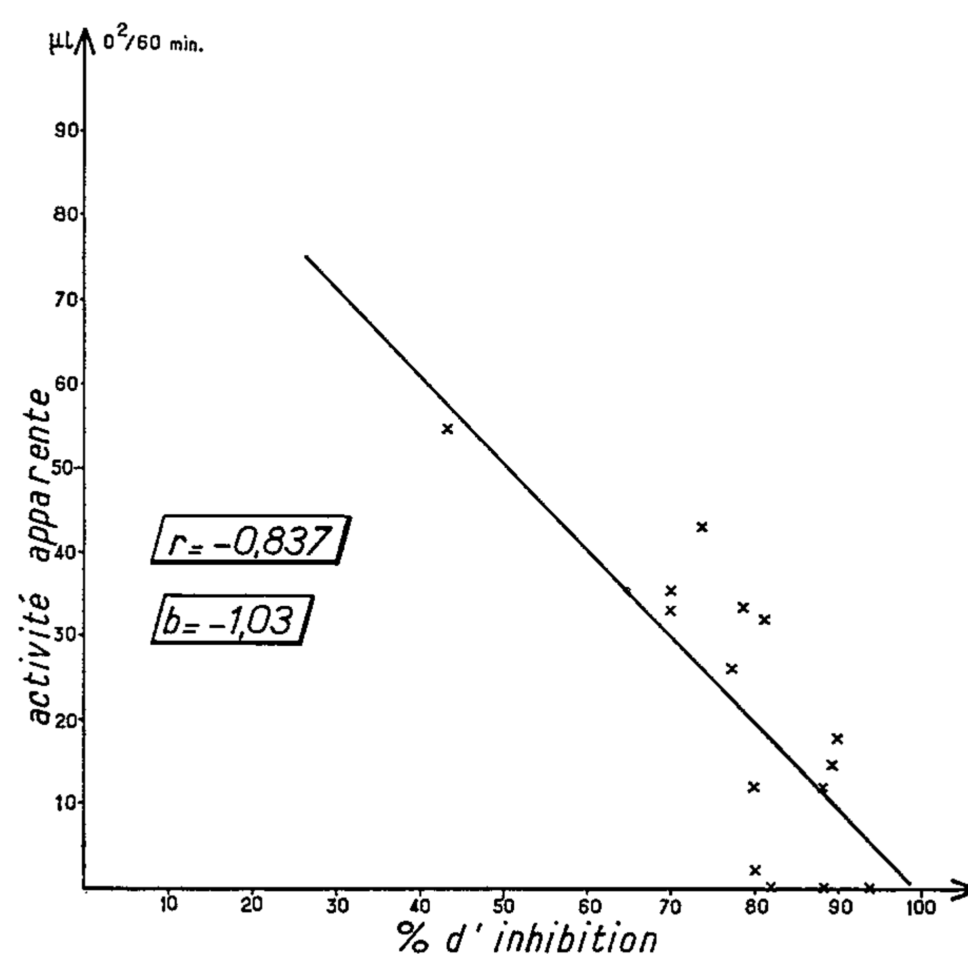
2° l'activité apparente augmente de l'apex vers la base pour les feuilles adultes et jeunes;

3° par contre les feuilles âgées (comme les feuilles n° 5 du lot 2 ou feuille n° 4 du lot 4), bien que ne présentant aucun signe de jaunissement, voient leur activité diminuer par rapport à celle de la feuille suivante. La figure 1 montre cependant qu'il y a pour l'ensemble des niveaux foliaires une relation inverse entre l'activité apparente et le pouvoir inhibiteur d'un même extrait. Cette relation est caractérisée d'une part par son coefficient de corrélation $r = -0,837$ (significatif au seuil 0,99), d'autre part par le coefficient angulaire de la droite de régression $b = -1,03$.

Nous pouvions en conclure par avance que l'activité réelle, c'est-à-dire le potentiel enzymatique des feuilles âgées, diminuerait par rapport à celui des feuilles des niveaux supérieurs, ce que l'expérience a confirmé, et qui est en accord avec ce qu'on sait des protéines foliaires ([4]).

Conclusion. — La répartition *in vitro* de l'AIA-oxydase dans les feuilles de Tabac, et celle de son inhibiteur spécifique se révèlent très intéressantes. En effet nous voyons que les feuilles jeunes, en voie de croissance n'ont aucune activité apparente, bien qu'elles possèdent l'enzyme, que la dimi-

nution de la quantité d'inhibiteur permet à l'enzyme de jouer son rôle et d'intervenir dans les processus de vieillissement de la feuille comme le pense P. E. Pilet (5) et ceci lorsque la feuille a atteint son plein développement, mais bien avant que les premiers signes de fanaison n'apparaissent.



Corrélation entre « l'activité apparente »
et le pouvoir inhibiteur exprimé en pour-cent d'inhibition.

Ces faits prennent un relief accru, car nous avons pu prouver avec certitude que cet inhibiteur intervient dans la dégradation enzymatique de l'AIA non seulement *in vitro*, mais *in vivo*, comme nous avons prouvé que l'AIA-oxydase existe *in vivo* dans les feuilles vertes.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) J. Phipps, *Comptes rendus* 255, 1962, p. 1764 et 257, 1963, p. 1339.

(2) T. T. Lee, *Dissert. Abstr.*, 22, n° 2, 1962, p. 3827-3828.

(3) J. Phipps, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1379.

(4) R. E. Dorner, A. Kahn et S. G. Wildman, *J. Biol. Chem.*, 229, n° 2, 1957, p. 945-952.

(5) P. E. Pilet, *Les Phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 350.

(*Laboratoire de Physiologie végétale et d'Agronomie. École Nationale Agronomique, 145, avenue de Muret, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvel aspect de la levée de dormance des bourgeons de la Vigne* (Vitis vinifera *L.*). Note (*) de M. **Roger Pouget**, présentée par M. Roger Gautheret.

Un traitement de levée de dormance par la chaleur (30°C) dans des conditions d'anaérobiose (immersion dans l'eau) rend les bourgeons aptes à débourrer à des températures élevées (20 et 25°C) mais n'est pas suffisant pour permettre leur débourrement à des températures basses (5 et 10°C), propriété que les bourgeons acquièrent dans les conditions naturelles. Une nouvelle hypothèse est formulée sur la levée de dormance des bourgeons.

La levée artificielle de la dormance des bourgeons des plantes ligneuses pérennes et de la Vigne en particulier, par l'intermédiaire d'agents de nature physique (froid, chaleur, etc.) ou chimique (monochlorhydrine du glycol, etc.), est actuellement assez bien connue pour faire l'objet d'applications pratiques [(1) à (4)]. Toutefois, s'il est possible de faire varier les conditions expérimentales pour réaliser la suppression de l'état de dormance des bourgeons, le mécanisme physiologique exact par lequel s'exerce l'action de ces agents échappe toujours à l'investigation. Jusqu'à présent, supprimer la dormance d'un bourgeon consiste, grâce à un traitement approprié, à le rendre apte à entrer en végétation dans des conditions favorables. Ces conditions favorables, outre l'humidité et la présence d'oxygène, impliquent une température relativement élevée, de l'ordre de 20°C. Des essais de débourrement à basse température (de 5 à 10°C) après levée artificielle de la dormance, n'ont pas, à notre connaissance, été entrepris sur les bourgeons de Vigne. Ce sont de tels essais que nous allons décrire et analyser.

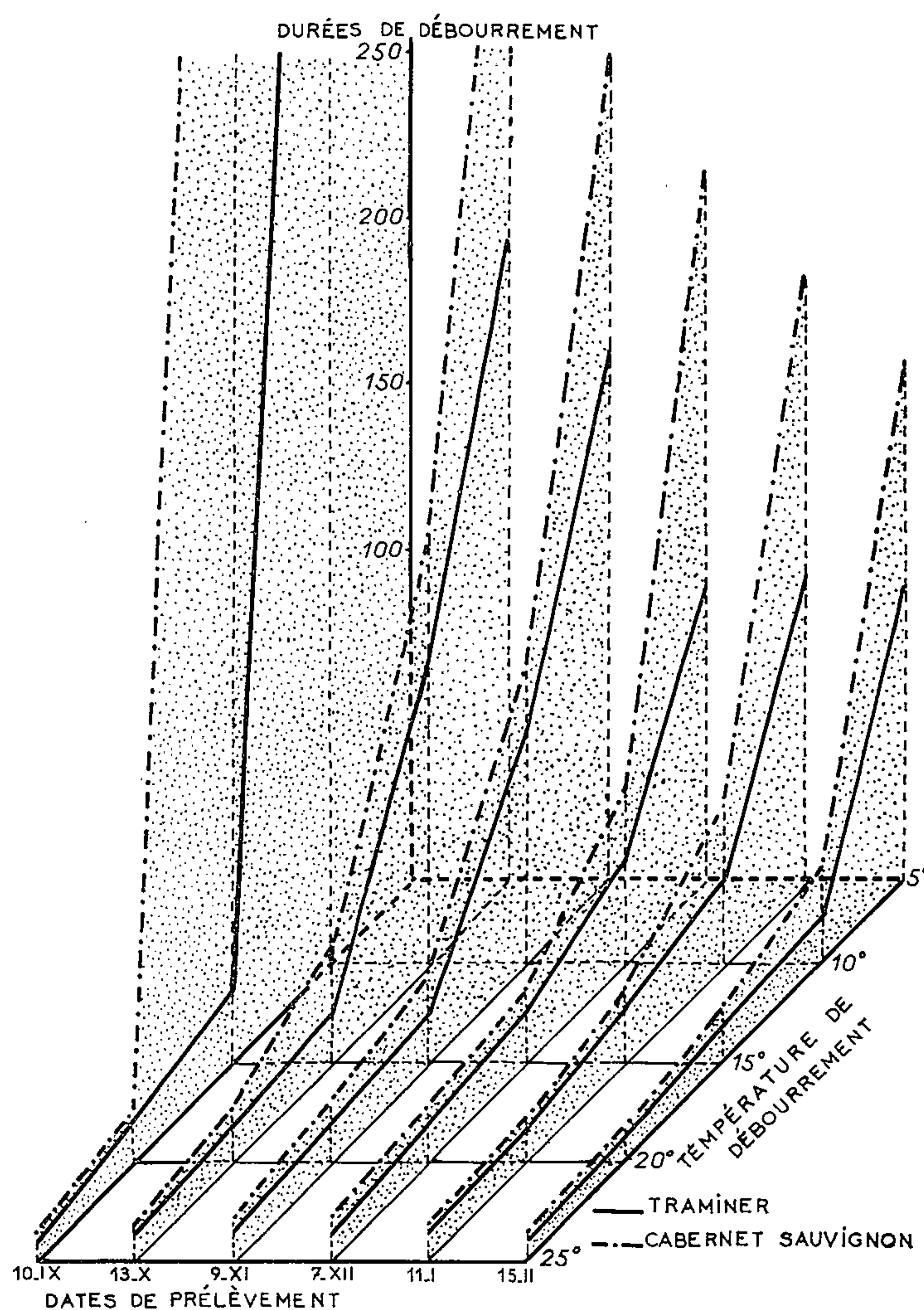
Méthode expérimentale. — Des prélèvements de bourgeons latents dormants ont été effectués mensuellement au vignoble durant les différentes phases du repos végétatif, du début de septembre au milieu de février. Ces prélèvements ont porté sur deux cépages de précocité différente : le Traminer précoce et le Cabernet Sauvignon tardif. Les boutures à un bourgeon ont subi, dès la récolte, un traitement uniforme de levée de dormance par immersion dans l'eau à 30°C pendant 72 h (anaérobiose) (3). Elles ont ensuite été placées, par lots de 50, dans des enceintes maintenues respectivement à la température de 5, 10, 15, 20 et 25°C. Le débourrement de chaque bourgeon a été noté et les durées de débourrement de chaque lot exprimées en jours (DD 50) ont été déterminées (3).

Résultats. — Nous avons reporté sur la figure 1 les variations des durées de débourrement en fonction de la température, pour les différentes dates de prélèvement. De nombreuses observations sont à faire sur ces résultats :

1° Aux températures de 20 et 25°C, la durée de débourrement reste constante, pour chaque cépage, du premier au dernier prélèvement. Ce fait

montre donc que la dormance a été totalement levée par l'immersion dans l'eau à 30°C (anaérobiose).

2° A la température de 15°C, le cépage précoce (Traminer) présente une durée de débourrement en légère diminution du premier au deuxième prélèvement, puis constante ensuite. Il n'en est pas de même du cépage tardif (Cabernet Sauvignon) qui, pour le premier prélèvement, ne débourre



qu'irrégulièrement et après une durée très longue. La durée de débourrement diminue ensuite rapidement et se stabilise à partir du prélèvement de décembre.

3° Aux températures de 10 et 5°C, les deux cépages ne présentent que quelques bourgeons débourrés au bout de 10 mois, pour le prélèvement de septembre. Pour les prélèvements suivants, les durées de débourrement, initialement très élevées, diminuent progressivement jusqu'en février pour le Cabernet Sauvignon et se stabilisent pour le Traminer à partir du mois de décembre.

Interprétation. — Les résultats qui précèdent apportent des données nouvelles sur la levée de dormance. Tout d'abord, il apparaît que les bourgeons, dont la dormance a été supprimée artificiellement par l'immersion dans l'eau à 30°C (anaérobiose), réagissent très lentement aux basses températures de 10 et 5°C qui retardent leur entrée en végétation. Cet effet retardateur des basses températures sur le débourrement est d'autant plus marqué que les bourgeons sont plus rapprochés de l'entrée en dormance et que le cépage est plus tardif. Le traitement artificiel de levée de dormance appliqué aux bourgeons ne semble pas modifier cette sensibilité aux basses températures. Par contre, dans les conditions naturelles, auxquelles ils sont exposés avant d'être prélevés, les bourgeons subissent une évolution physiologique qui se traduit par une diminution progressive de cette sensibilité. Cette évolution paraît d'autant plus rapide que le cépage est plus précoce.

Il ne saurait être question d'attribuer cet effet retardateur des basses températures à une levée de dormance incomplète, car le traitement appliqué est suffisant pour obtenir un débourrement normal aux températures élevées (20 et 25°C). Il serait cependant possible de penser à une dormance induite par les températures basses. Cette hypothèse semble assez improbable car des bourgeons portés à 20°C après deux mois de séjour à 5 ou 10°C ont débourré alors dans un délai normal.

Tout se passe donc comme si le traitement artificiel de levée de dormance rendait les bourgeons aptes à débourrer à des températures élevées (20 et 25°C) mais se révélait insuffisant pour permettre leur débourrement à des températures basses (5 et 10°C), propriété qu'ils acquièrent seulement dans les conditions naturelles.

Tous ces faits nous autorisent à formuler une nouvelle hypothèse sur la levée de dormance. Pour que la dormance d'une bourgeon soit levée naturellement ou artificiellement il faut que deux conditions préalables soient remplies conjointement :

a. Première condition. — Il est nécessaire que s'exerce sur le bourgeon dormant l'action d'agents naturels (froid) ou artificiels (chaleur, substances chimiques, etc.). C'est la condition classiquement admise jusqu'à présent. Elle est impérative et l'entrée en végétation est impossible si elle n'est pas préalablement remplie.

b. Deuxième condition. — Il est nécessaire que le bourgeon dormant soit soumis pendant un certain temps à l'action de la température qui détermine probablement la synthèse de substances indispensables au débourrement. Lorsqu'un seuil, correspondant à une quantité déterminée de ces substances, est atteint, la durée de débourrement se maintient constante pour une température de débourrement donnée. Il convient de noter que cette condition est indépendante de la première et qu'elle peut se réaliser avant, pendant ou après cette dernière. En effet, dans l'expé-

rience décrite ici, cette deuxième condition est réalisée après une levée artificielle de dormance, rapidement aux températures élevées (20 et 25°C) et beaucoup plus lentement aux températures basses (5 et 10°C), ce qui explique le retard du débourrement dans ce dernier cas. Dans le milieu naturel, cette deuxième condition, qui correspond à l'évolution physiologique dont nous avons parlé plus haut, se réalise à partir de l'entrée en dormance des bourgeons, durant les mois de septembre, octobre et novembre, au cours desquels la durée de débourrement aux basses températures diminue progressivement. La différence observée entre le cépage précoce et le cépage tardif pourrait s'expliquer soit par un seuil plus ou moins élevé, soit par une réaction spécifique des cépages à la température.

Une telle hypothèse demande évidemment à être complétée et vérifiée par de nouvelles expériences mettant en œuvre d'autres agents de levée de dormance.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) J. Doorenbos, *Meded. Landb. Wag.*, 53, 1953, p. 1.
(2) R. M. Samish, *Annu. Rev. Plant Physiol.*, 5, 1954, p. 183.
(3) R. Pouget, *Thèse*, Bordeaux, 1963.
(4) A. Vegis, *Annu. Rev. Plant Physiol.*, 15, 1964, p. 185.

(*Station de Recherches de Viticulture, I. N. R. A., Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Marquage par la thymidine tritiée du noyau embryonnaire greffé dans l'œuf vierge activé du Triton* Pleurodeles waltlii. *Analyse du comportement des noyaux.* Note (*) de M. **Louis Gallien**, Membre de l'Académie, Mme **Maryvonne Leroux-Bideau** et M. **Pierre Chibon.**

Dans les expériences de greffe nucléaire réalisées chez le Pleurodèle, le marquage par la thymidine tritiée du noyau donneur permet d'identifier et de suivre le comportement du noyau greffé dans l'œuf récepteur. La copulation du noyau greffé et d'un pronucleus femelle a été observée. Ce phénomène rend compte des résultats de polyploïdie par sommation obtenus précédemment.

Dans les expériences de greffe nucléaire pratiquées selon la méthode de Briggs et King [(1), (2)] sur l'œuf de *Rana pipiens*, l'œuf récepteur est activé, puis énucléé. Dans ces conditions, le germe récepteur est constitué par le seul cytoplasme et c'est le noyau greffé qui participe au développement. Cette méthode peut être légèrement modifiée, soit que le pronucleus femelle demeure en place, soit que l'œuf activé par un spermatozoïde contienne un pronucleus mâle [Sambuichi (3); Subtelny et Bradt (4) (5); Sladecek et Zdenka-Mazakova-Stefanova (6); Hennen (7), (8); Gallien, Labrousse, Picheral et Lacroix (9)]. Dans le premier cas, le pronucleus femelle peut copuler avec le noyau diploïde greffé. Des embryons triploïdes sont alors constitués. Lorsqu'un pronucleus mâle est également présent, des constitutions plus complexes et des mosaïques ont été observées.

Ces faits appellent une étude cytologique du comportement des noyaux présents dans l'œuf après la greffe nucléaire. L'analyse a été abordée en particulier, par Gurdon (10) chez *Xenopus lævis*, Subtelny et Bradt chez *Rana pipiens* [(4), (5)] et Bideau (11) chez le Triton *Pleurodeles waltlii.*

Pour identifier et suivre le devenir du noyau greffé, nous avons tenté l'utilisation du marquage de ce dernier au stade blastula, par la thymidine tritiée. Les expériences ont été pratiquées chez le Triton *Pleurodeles waltlii.*

Dans un premier temps, la thymidine tritiée (concentration 100 à 300 μC/ml) est injectée dans le blastocèle de jeunes blastulas (14 à 20 h) déganguées [Chibon (12)]. Ce sont ces germes marqués, maintenus à 18°C, qui après dissociation de leurs blastomères fournissent les noyaux donneurs. Ceux-ci ont été prélevés à la fin du stade blastula (24 h), au début de la gastrulation (35 h), dans quelques cas au stade de la jeune neurula (60 h).

Le noyau est greffé selon la technique de Signoret, Briggs et Humphrey (13), dans l'œuf récepteur, vierge, activé, mais non énucléé.

Les œufs sont coupés et les coupes obtenues recouvertes de l'émulsion sensible (Ilford L_4). Après exposition, les préparations sont développées, puis colorées au vert de méthyle-pyronine.

Sur 60 opérations, 33 ont pu être analysées avec précision et les noyaux identifiés.

Dans le développement normal du Pleurodèle, les phases de la fécondation, s'étendant de la ponte au premier clivage, durent 6 h à 18°C [Labrousse ([14])]. La copulation des deux pronuclei s'effectue entre 4 h 30 mn et 5 h. Afin de suivre le comportement des noyaux présents dans un œuf ayant reçu par transfert un noyau marqué et gardant son pronucleus femelle, les œufs opérés ont été fixés, par groupes successifs, entre 4 et 6 h de façon à couvrir les phases essentielles de la fécondation.

Cette étude s'est révélée complexe. Alors que les phases de la fécondation se déroulent selon un horaire précis dans un œuf fécondé normal, ces phases sont modifiées à des degrés divers dans un œuf opéré. Chez ceux-ci l'activation artificielle (décharge électrique) est pratiquée entre 30 mn et 1 h et l'œuf reçoit le noyau marqué sensiblement 2 h après l'activation. De plus, le stade du cycle mitotique auquel se trouve le noyau greffé n'est pas connu. En fait le début du stade 2 a été parfois observé à 4 h, des stades 4 ont été obtenus à 6 h, certains œufs fixés à 6 h encore insegmentés, présentaient les deux noyaux (pronucleus femelle et noyau greffé) séparés, sans indice de copulation. Il résulte de ces observations qu'il est difficile dans les œufs opérés de prévoir exactement pour un temps donné, les rapports relatifs des noyaux. Il reste que pour l'ensemble des 33 œufs fixés entre 4 et 6 h, nous trouvons une série d'images du comportement des noyaux. Les types essentiels sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Nombre d'œufs où les deux noyaux sont observés.	Nombre d'œufs à noyaux séparés (avant la copulation).	Copulation des deux noyaux observée.	Nombre d'œufs où le pronucleus ♀ ne copule pas (stade 2).	Stades 4 blastomères.
33	19 (*fig.* 1 et 2)	3 (*fig.* 4)	7 (*fig.* 5 et 6)	4 (*fig.* 3 et 7-10)

Dans tous les cas étudiés, le noyau greffé était marqué. Pour 19 germes la copulation n'avait pas encore eu lieu (*fig.* 1 et 2), pour 3 la copulation

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Œuf vierge, activé, ayant reçu un noyau $2n$ marqué. Coupe montrant le pronucleus femelle (flèche en pointillé).

Fig. 2. — Même œuf. Coupe passant au niveau du noyau marqué (flèche).

Fig. 3. — Œuf ayant reçu un noyau marqué, atteignant le stade 4 blastomères. La coupe passe par un blastomère à noyau marqué (flèche). Les noyaux des autres blastomères représentés sur les figures 7 à 10 sont dans des coupes suivantes.

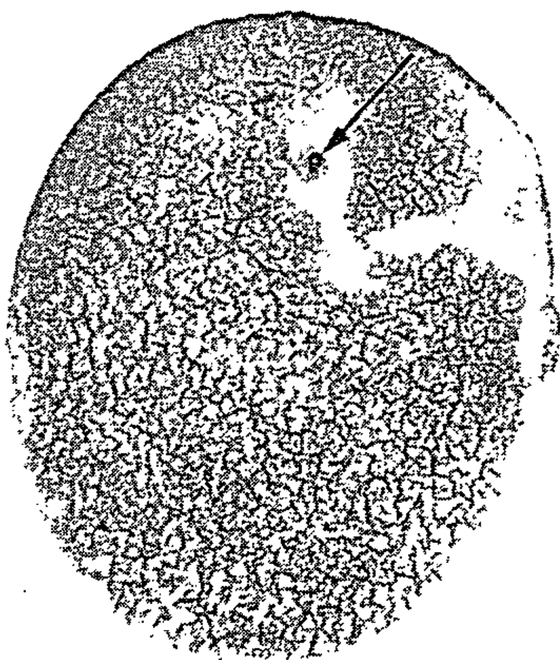
Fig. 4. — Copulation du pronucleus femelle (haploïde) et du noyau marqué. La flèche en pointillé montre les chromosomes du pronucleus femelle (haploïde). La flèche noire indique le noyau greffé.

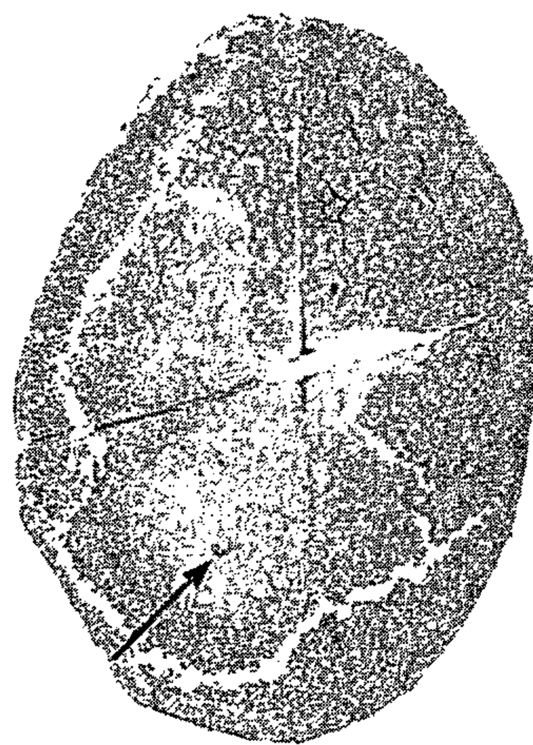
Fig. 5. — Début du stade 2 d'un œuf ayant reçu un noyau greffé. Celui-ci est en cours de division au centre d'une figure fusoriale.

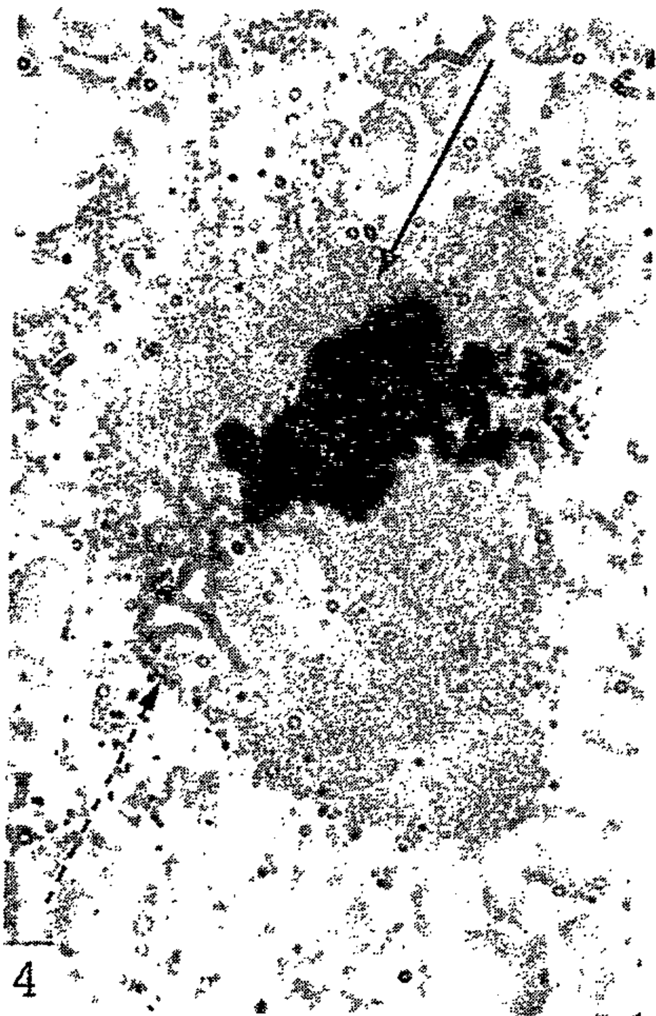
Fig. 6. — Même œuf que la figure 5. Dans une coupe voisine, le pronucleus femelle visible n'a pas participé à la copulation.

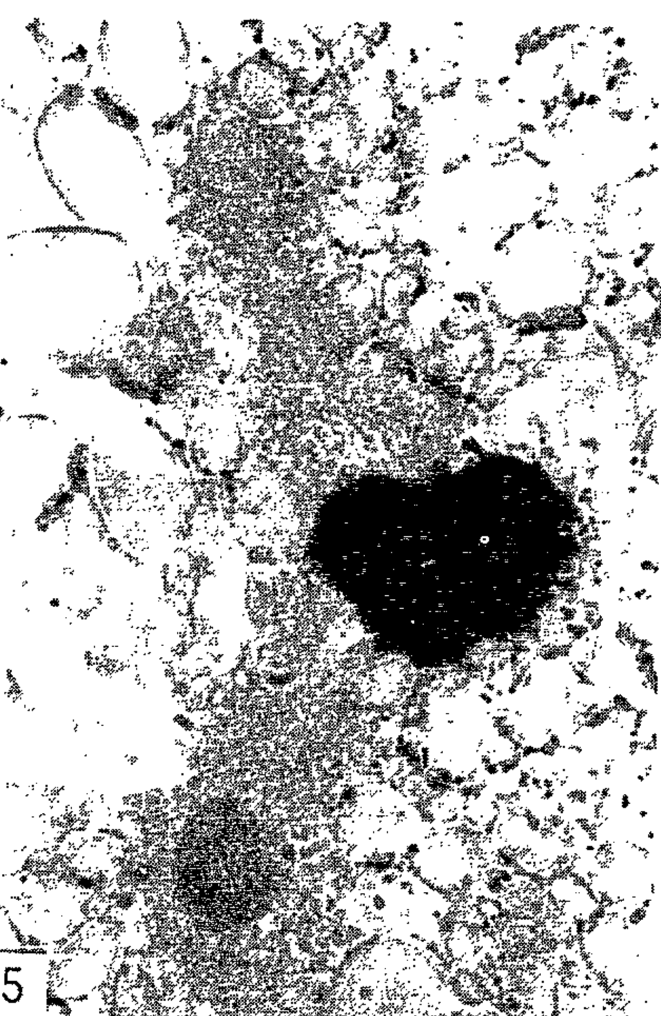
Fig. 7 à 10. — Les quatre noyaux marqués des blastomères du stade 4 de la figure 3.

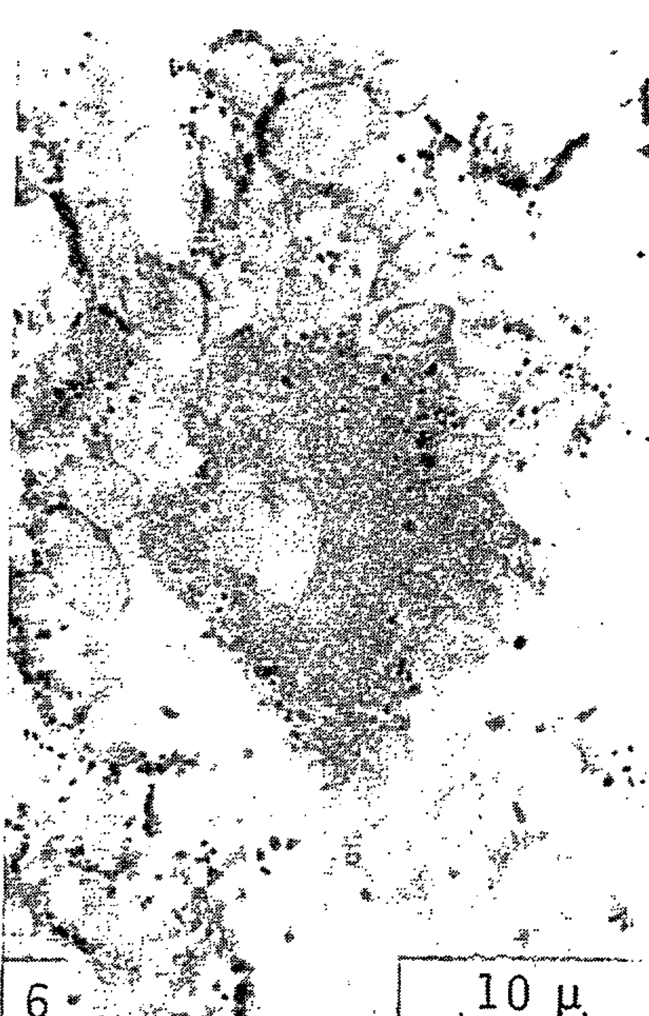

1
400 µ

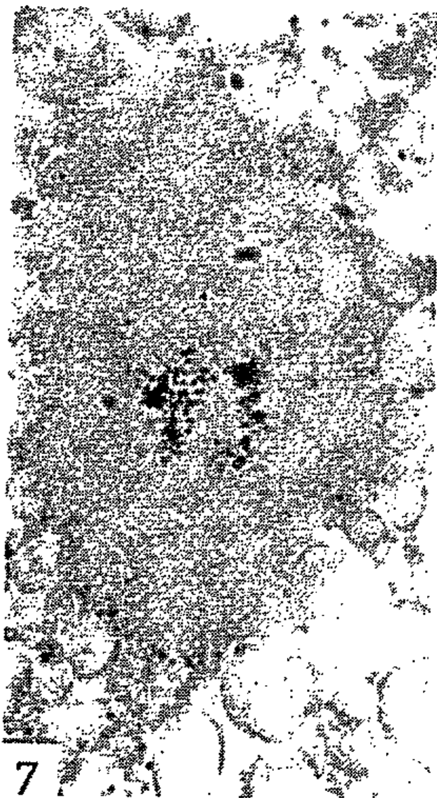

2

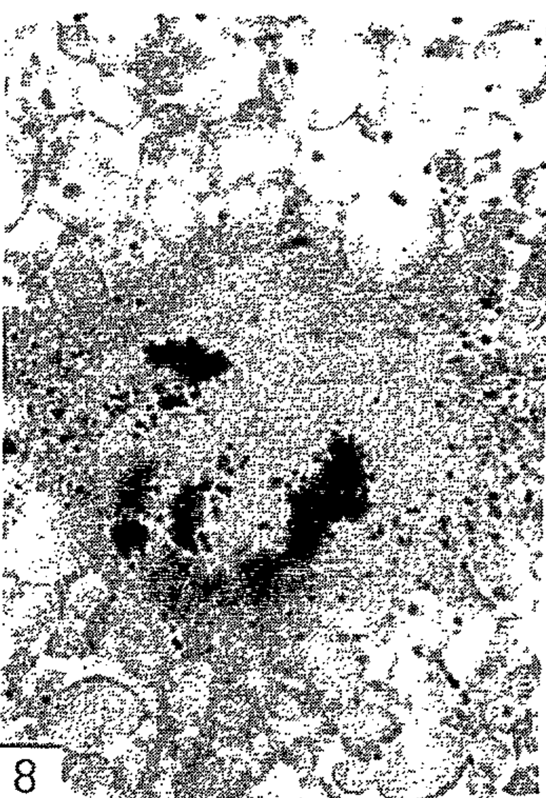

3


4

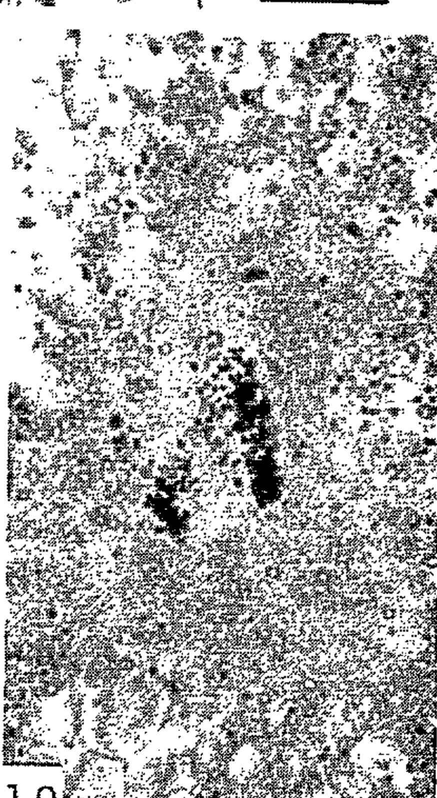

5


6
10 µ


7


8


9


10

était en cours (*fig.* 4), pour 7 le stade 2 était amorcé ou réalisé. Dans ce dernier cas, seul le noyau greffé s'était divisé ou présentait une figure fusoriale de division, cependant que le pronucleus femelle, toujours présent, se trouvait à longue distance du noyau marqué, sans avoir participé à la copulation (*fig.* 5 et 6). Il est probable que de tels œufs évoluent par la suite uniquement à partir du noyau greffé. Enfin dans les stades 4 blastomères les noyaux marqués étaient clairement identifiables (*fig.* 3 et 7-10).

L'ensemble de ces faits établit que la méthode de marquage par la thymidine tritiée permet de suivre le noyau transféré, au moins jusqu'aux premiers stades de la segmentation. Ce noyau peut copuler avec le pronucleus femelle ce qui conduit à la constitution d'un noyau triploïde. Les images cytologiques observées à cet égard confirment celles de Subtelny et Bradt [(4), (5)]. Elles rendent compte du mécanisme permettant d'obtenir une ploïdie par sommation successive d'ordre croissant [Gallien, Labrousse, Picheral et Lacroix (9)]. Il reste que dans une opération de ce genre, la copulation entre le pronucleus femelle et le noyau greffé n'est pas toujours réalisée. Les images semblent indiquer que cette situation est liée, soit à une distance initiale élevée entre la position du noyau greffé et celle du pronucleus femelle, soit à un état propre à celui-ci. Il arrive en effet, même dans un développement normal, que le pronucleus femelle n'est pas fonctionnel.

La copulation d'un pronucleus femelle avec le noyau embryonnaire greffé, montre que ce dernier peut se comporter comme un gamétocyte.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) R. Briggs et T. J. King, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 38, 1952, p. 455-463.
(2) R. Briggs et T. J. King, *Dev. Biol.*, 2, 1960, p. 252-270.
(3) H. Sambuichi, *J. Sc. Hiroshima Univ.*, 18, 1959, p. 39-43.
(4) S. Subtelny et C. Bradt, *Dev. Biol.*, 2, 1960, p. 393-407.
(5) S. Subtelny et C. Bradt, *J. Morph.*, 112, 1963, p. 45-59.
(6) F. Sladecek et Zdenka Mazakova-Stefanova, *Folia Biologica* (Praha), 10, 1963, p. 152-154.
(7) S. Hennen, *Amer. Zool.*, nouv. série, 4, abst. 79, 1964.
(8) S. Hennen, *Dev. Biol.*, 11, 1965, p. 243-267.
(9) L. Gallien, M. Labrousse, B. Picheral et J. Cl. Lacroix, *Rev. Suisse Zool.*, 72, 1965, p. 59-85.
(10) J. B. Gurdon, *Quart. J. Micr. Sc.*, 101, 1960, p. 299-312.
(11) M. Bideau, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 213.
(12) P. Chibon, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4508.
(13) J. Signoret, R. Briggs et R. R. Humphrey, *Dev. Biol.*, 4, 1962, p. 134-164.
(14) M. Labrousse, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 493-498.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences de Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Intersexualité chez la Caille* (Coturnix coturnix). *Obtention d'un cas de ponte ovulaire par un mâle génétique.* Note (*) de Mme **Katy Haffen**, présentée par M. Étienne Wolff.

Une hormone ♀, le diéthylstilbœstrol, administrée à des cailles pendant la vie embryonnaire, provoque chez les mâles une remarquable transformation des gonades. Celles-ci peuvent évoluer après l'éclosion comme des ovaires et assurer la gamétogenèse ♀ de leurs cellules germinales.

Wolff (1) avait montré chez le Poulet que les gonades ♂ féminisées par une hormone œstrogène injectée à l'embryon, reprennent après la naissance l'évolution ♂, quel qu'ait été le degré de leurs transformations, même si l'on continue après l'éclosion, des injections d'hormone.

Les cellules germinales contenues dans le cortex ovarien d'origine ♂ n'évoluent pas au-delà du stade de la préméiose, elles atteignent rarement le stade de follicules primaires [Wolff et Haffen (2), Haffen (3)].

Cette résistance de la cellule germinale ♂ du Poulet à accomplir la gamétogenèse ♀ nous a incitée à étudier le problème dans une autre espèce de Gallinacé : la Caille.

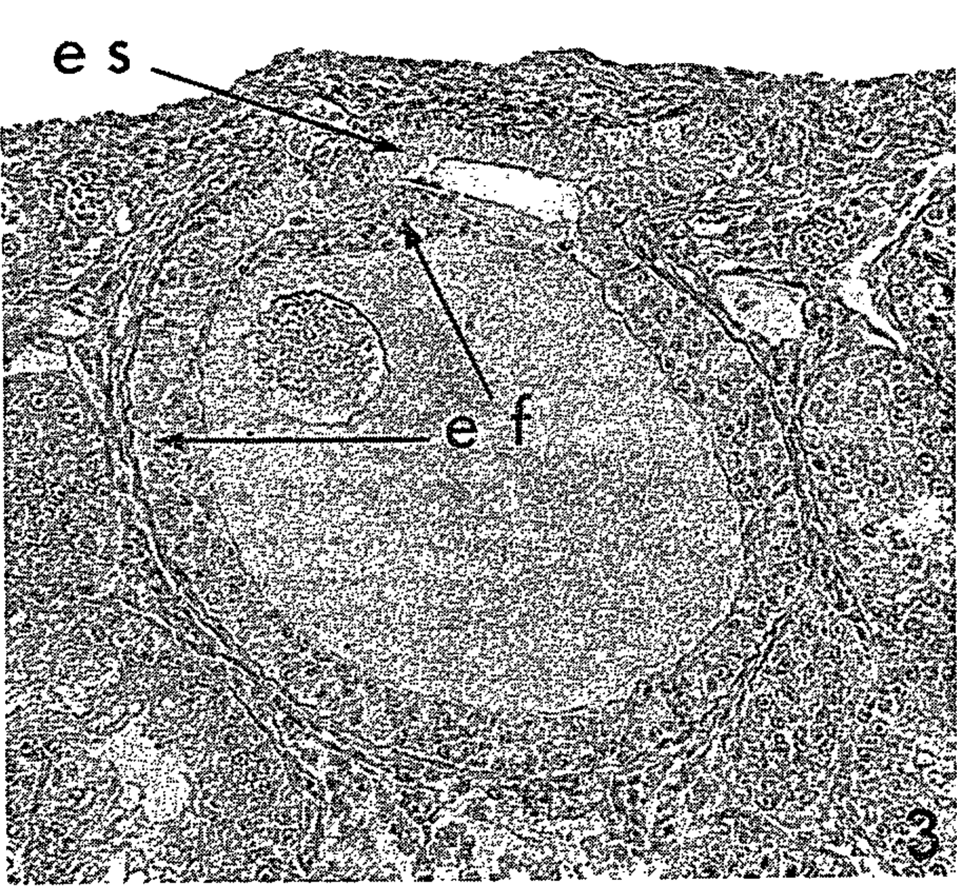
Matériel et méthode. — Les œufs de Caille, incubés pendant 4 jours, sont soumis à l'action d'une hormone ♀ selon la technique de Seltzer (4) utilisée par Pincus et Hopkins (5). Ils sont immergés, la pointe en bas jusqu'aux 2/3 de leur hauteur, dans une solution de diéthylstilbœstrol (UCEPHA) dans l'éthanol à 95° (40 mg par 100 ml) pendant 10 s. Ils sont ensuite replacés dans la couveuse réglée à 37,5°C. Les embryons éclosent entre 16 et 17 jours d'incubation.

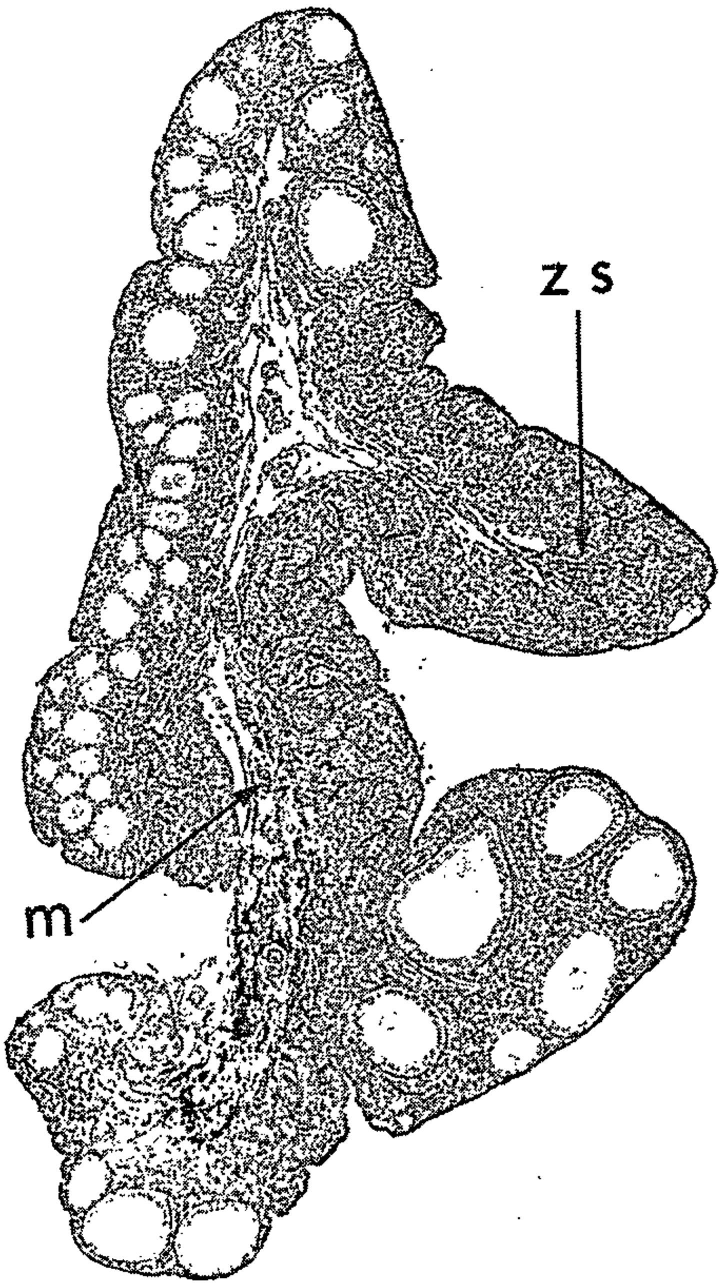
Le diéthylstilbœstrol, qui est une hormone artificielle, possède, chez l'embryon de Poulet, une activité du même ordre que celle de l'hormone naturelle, l'œstrone ou l'œstradiol, comme l'a montré Wolff (6). Cette même hormone a été utilisée chez d'autres espèces d'Oiseaux. Burwell-Lewis (7) l'a administrée à l'embryon de Canard, Lutz-Ostertag (8) à l'embryon de Caille. Le diéthylstilbœstrol agit peu sur les gonades de Canard, puissam-

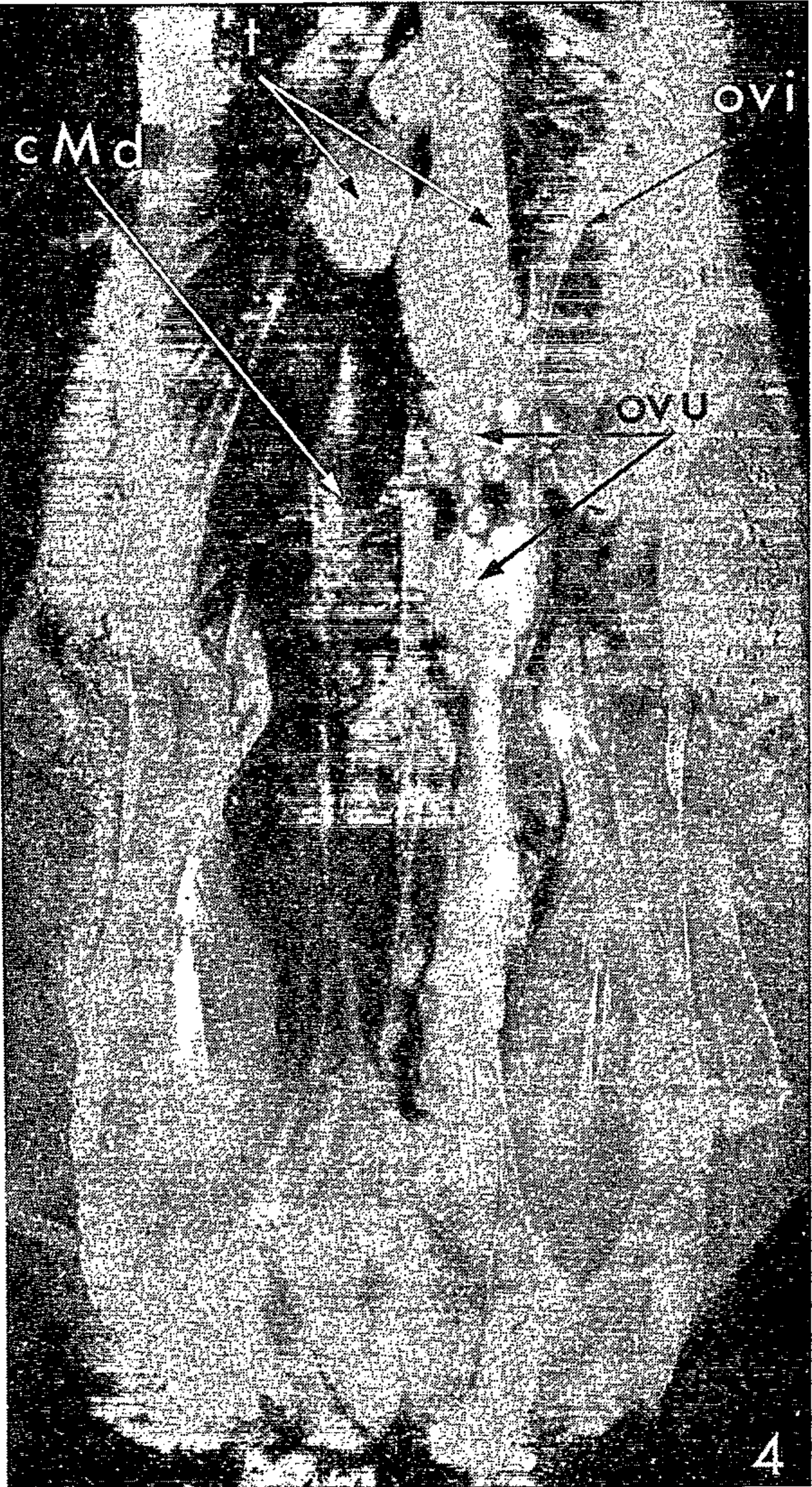
Explication de la Planche.

Fig. 1. — Caille ♂ féminisée (stade de l'éclosion).
cM, canal de Müller; cW, canaux de Wolff;
u, uretères; gg, gonade gauche. (G × 3,75.)
Fig. 2. — Gonade gauche ♂ complètement transformée en ovaire (17 jours après l'éclosion).
m, medulla; zs, zone stérile. (G × 60.)
Fig. 3. — Détail montrant un tube testiculaire en rapport avec un follicule du cortex.
es, épithélium sertolien; ef, épithélium folliculaire. (G × 172.)
Fig. 4. — Caille ♂ génétique de 8 semaines. Gonades de type ♂.
Grappes d'ovules dans l'oviducte gauche.
t, testicules; ovi, oviducte; ovu, ovules; cMd, canal de Müller droit. (G × 3,25.)


c M
g g
c W
u
1


e s
e f
3


z s
m
2


t
ovi
c M d
ovu
4

ment sur celles de Caille. Les canaux de Müller réagissent à cette hormone d'une manière atypique dans les deux espèces d'Oiseaux.

RÉSULTATS. — 55 cailles, traitées au 4e jour de l'incubation, ont été autopsiées entre 1 et 17 jours après l'éclosion. Il y avait parmi elles : 20 femelles génétiques, 29 mâles intersexués, 6 mâles génétiques dont les gonades ont suivi l'évolution ovarienne typique.

12 cailles ont été sacrifiées entre 6 et 8 semaines après l'éclosion : 2 sont des femelles génétiques, 10 des mâles génétiques plus ou moins féminisés.

A. *Cailles autopsiées entre* 1 *et* 17 *jours après l'éclosion.* — *Chez les* 20 *femelles génétiques*, l'évolution des gonades est identique à celle des femelles témoins de même âge non traitées, mais l'hypertrophie des canaux de Müller constatée chez l'embryon et la caille à l'éclosion s'accentue au cours du développement postembryonnaire.

Chez les 29 *mâles intersexués*, les gonades ont subi des transformations importantes. Les modifications du tractus génital sont très irrégulières : tantôt les canaux de Müller ont régressé, tantôt ils persistent à l'état de tronçons hypertrophiés de longueur variable. Les glandes génitales sont asymétriques. La glande gauche est un ovotestis : le cortex, toujours très important, est bourré de cellules germinales qui suivent l'évolution ♀. A 8 jours, les follicules primaires ont atteint un développement comparable à ceux des femelles de 5 et 6 jours. Dans la medulla les tubes testiculaires contiennent, à 8 jours, des spermatogonies au repos. La gonade droite, souvent très petite, est testiculaire dans tous les cas examinés.

Chez six individus génétiquement mâles, les transformations sexuelles sont remarquables. L'hormone a provoqué la féminisation complète des gonades, mais n'a pas empêché la régression des canaux de Müller (*fig.* 1). Dans cinq cas, il ne subsiste d'eux qu'une ampoule céphalique du côté gauche ou droit. Dans un cas, des tronçons hypertrophiés des canaux de Müller se sont maintenus sur la moitié de leur longueur. Cette réaction limitée des conduits müllériens à l'hormone ♀ est difficile à interpréter, mais elle est un argument en faveur du sexe génétique ♂ de ces cailles.

La structure histologique des gonades de 1 et 2 jours est identique à celle des gonades ♀ de même âge. Dans l'ovaire gauche, le cortex est bourré d'ovocytes qui sont entrés dans la phase d'accroissement. La medulla, très étroite, est constituée de travées cellulaires séparées par des lacunes, il n'y a pas trace d'éléments testiculaires. La gonade droite est plus régressée que chez une femelle normale. Sa structure est analogue à celle de la medulla de l'ovaire.

A un stade plus avancé du développement postembryonnaire, 10 jours (1 cas) et 17 jours (1 cas), les gonades gauches sont encore des ovaires caractéristiques, bien qu'elles soient de dimensions inférieures et moins lobées qu'un ovaire vrai. L'histologie montre que l'accroissement de la

majorité des ovocytes est en retard sur le développement normal, mais certains follicules secondaires sont présents. A côté de zones fertiles, existent des zones stériles occupées seulement par des cellules folliculeuses organisées en îlots irréguliers. La medulla est identique à celle d'une femelle normale (*fig.* 2). La gonade droite est complètement régressée dans les deux cas. Il serait intéressant d'amener de tels individus à la maturité sexuelle.

B. *Cailles sacrifiées entre* 6 *et* 8 *semaines après l'éclosion* (*maturité sexuelle*). — Sur 12 individus, 2 présentent un plumage de type ♀, 10 un plumage de type ♂.

A l'autopsie, les deux femelles sont d'apparence normale, sauf en ce qui concerne les oviductes qui sont énormes. Leur ovaire contient des ovules prêts à être pondus.

Parmi les 10 individus génétiquement ♂, 3 ne présentent aucun signe d'intersexualité. Leurs testicules sont paradoxalement 2 ou 3 fois plus volumineux que ceux d'un mâle normal. La présence de nombreux faisceaux de spermatozoïdes témoigne d'une spermatogenèse active et complète à l'intérieur des tubes très dilatés.

Chez 6 *cailles* ♂ *intersexuées*, l'asymétrie des gonades est considérable. De nombreux follicules font saillie à la surface du testicule gauche. Lorsque des tronçons de canaux de Müller subsistent, ils sont moins épais qu'aux stades précédents. L'histologie révèle la persistance d'un cortex occupé par des ovocytes plus ou moins normaux. A maints endroits, plusieurs ovocytes sont entourés d'une même couronne de cellules folliculeuses. Les tubes testiculaires envahissent la zone corticale et se mettent en rapport avec les follicules qu'ils finissent par englober selon un processus analogue à celui décrit chez le Poulet par Wolff [1] : l'épithélium sertolien d'un tube testiculaire vient au contact direct de l'épithélium folliculaire. Le cytoplasme de l'ovocyte se trouve entouré par une assise mixte de cellules folliculeuses et sertoliennes. La progression de l'épithélium sertolien finit par déprimer la couronne de cellules folliculeuses qui se disloque (*fig.* 3). Certaines images parlent en faveur d'une transformation des cellules folliculeuses en cellules sertoliennes; d'autres, plus rares, suggèrent leur nécrose. Le noyau de l'ovocyte dégénère. Dans les tubes des testicules gauches et droits, la présence de spermatocytes atteste une spermatogenèse retardée.

Une caille enfin fournit l'exemple d'une remarquable transformation sexuelle chez les Oiseaux. Il s'agit d'un mâle génétique qui possède, à côté de gonades asymétriques et de type testiculaire, un oviducte gauche communiquant avec le cloaque, mais dépourvu de glande coquillière. Des grappes de petits ovules mûrs ont été pondus dans la cavité générale et dans l'oviducte (*fig.* 4). La présence de ces ovules prouve que les cellules germinales génétiquement ♂ ont été capables de franchir les

étapes de la gamétogenèse ♀, y compris la vitellogenèse. L'histologie confirme la structure testiculaire des deux gonades. Celle de gauche est un ovotestis; le cortex contient, à côté de follicules primaires sains, des cordons testiculaires de néoformation. Le reste de l'organe, de même que le testicule droit, est occupé par des tubes testiculaires dans lesquels la gamétogenèse ♂ débute seulement. Ces tubes se sont-ils différenciés à partir d'un territoire qui a échappé à l'influence de l'hormone ♀ ou proviennent-ils d'une nouvelle poussée de cordons issue de l'épithélium germinatif ? Nous ne pouvons pas répondre à cette question pour l'instant, car nous ignorons le degré de transformation atteint par les gonades pendant la vie embryonnaire.

Conclusion. — Ces résultats montrent que chez la Caille, la cellule germinale génétiquement ♂ est capable de répondre à la stimulation de l'hormone ♀ exogène. On peut espérer que des injections entretenues à des cailles après l'éclosion auront pour effet de maintenir et de stimuler le développement ovarien complet des deux éléments, somatique et germinal, d'une gonade ♂ génétique.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) Ét. Wolff, *Arch. Anat. Hist. Embryol. norm. exp.*, 22, 1936, p. 1-38.
(2) Ét, Wolff et K. Haffen, *Arch. Anat. Hist. Embryol. norm. exp.*, 44, suppl., 1961, p. 273-302.
(3) K. Haffen, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3755.
(4) W. U. S. Seltzer, Patent, 2, 734, 482, 1956.
(5) G. Pincus et T. F. Hopkins, *Endocrin.*, 62, 1958, p. 112-118.
(6) Ét. Wolff, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1532.
(7) L. Burwill-Lewis, *Physiol. Zool.*, 19, 1946, p. 282-339.
(8) Y. Lutz-Ostertag, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 879.

(*Institut d'Embryologie
et de Tératologie expérimentales du C. N. R. S.
49 bis, avenue de la Belle-Gabrielle, Nogent-sur-Marne.*)

PHYSIOLOGIE. — *Effets d'une intoxication aiguë, par différents alcools, sur les fractions lipidiques du foie, chez la Ratte.* Note (*) de Mlle **Danielle Gaillard** et M. **Roger Derache**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans le but d'étudier la spécificité de l'élévation des triglycérides par l'éthanol, dans le foie de la Ratte, nous avons administré différents alcools, de C_1 à C_5 de la série aliphatique, par voie orale, en une seule dose. Nous avons constaté que seuls l'éthanol et l'isopropanol augmentent le taux des triglycérides et des acides gras. Les différents alcools étudiés n'ont aucune influence sur les autres fractions lipidiques tels que le cholestérol ou les phospholipides.

Il est admis, à l'heure actuelle, que l'éthanol administré en une seule fois et à haute dose provoque, surtout chez la Ratte, une élévation intense des triglycérides dans le foie, comme l'ont montré les expériences de Mallov et Bloch ([1]), de di Luzio ([2]), de Gillespie et Lucas ([3]) et de Tronche et coll. ([4]). D'après Horning et coll. ([5]) et Poggi et di Luzio ([6]), les triglycérides ainsi accumulés sont d'origine périphérique. Mallov et Bloch ([1]) ont émis l'hypothèse que, dans ces conditions, la mobilisation des dépôts adipeux du tissu gras est sous la dépendance des hormones corticales et hypophysaires. Brodie et coll. [([7]), ([8]), ([9])] ont montré que l'envahissement du foie par les graisses est ralenti par des agents adrénolytiques ou encore la surrénalectomie. D'après ces auteurs, l'éthanol, ainsi que d'autres agents provoquant une stéatose, tels le tétrachlorure de carbone ou l'éthionine, activeraient la sécrétion d'ACTH.

Il était intéressant de savoir, dans l'hypothèse de Mallov et Bloch ([1]), si la mobilisation des lipides, sous l'influence des hormones hypophysaires et surrénaliennes, pourrait être également provoquée par des alcools autres que l'éthanol. Ces auteurs, à notre connaissance, n'ayant utilisé comme autre alcool que l'isopropanol, observent un même effet et concluent que la réaction de mobilisation des lipides n'est pas spécifique.

Nous présentons, dans ce travail, les résultats concernant les modifications du taux des fractions lipidiques du foie, sous l'influence de différents alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le *n*-propanol, l'isopropanol, le *n*-butanol, l'isobutanol, le ter-butanol, et les alcools *n*-amylique et isoamylique. Nous avons choisi ces alcools, parce qu'à faible dose, ils sont présents dans les boissons alcooliques.

Techniques. — Afin de comparer nos résultats à ceux obtenus avec l'éthanol, par différents auteurs, nous avons opéré sur des rattes, 17 h après l'ingestion du toxique; en effet, l'élévation des triglycérides est maximale dans ces conditions.

Nous avons employé des rats femelles Wistar W. A. G. d'un poids moyen de 220 g. Pour l'étude de chaque alcool, nous avons utilisé un lot de 12 rats; nous avons administré à huit d'entre eux, les différents alcools, par voie œsophagienne, à la dose de 6 g/kg pour le méthanol, l'éthanol,

le *n*-propanol et l'isopropanol, et de 4 g/kg pour le *n*-butanol, l'isobutanol, le butanol tertiaire et les alcools *n*-amylique et isoamylique. Les alcools étaient en solution aqueuse à 50 %; le *n*-butanol, l'isobutanol, l'alcool *n*-amylique et l'alcool isoamylique forment une légère émulsion à cette concentration. Ces doses d'alcool provoquent le sommeil immédiat du rat. Les quatre rats restants, servent de témoins et reçoivent une ingestion d'eau. Les animaux sont laissés 17 h au jeûne, puis sacrifiés par décapitation. Le foie est prélevé immédiatement, puis broyé dans la proportion de 1 g pour 9 ml de chlorure de potassium à 9 ‰ glacé.

A 2 ml d'homogénat, on ajoute 20 ml d'un mélange selon Folch ([10]), en agitant vigoureusement. L'extraction des lipides est effectuée selon Albrink ([11]). On prélève dans la phase chloroformique : 1 ml pour la détermination du phosphore, 4 ml pour le cholestérol total et les acides gras totaux et 2 ml pour les triglycérides. Le phosphore est dosé par la méthode de Fiske et Subbarow ([12]); la concentration en phospholipides est obtenue en multipliant les résultats du phosphore par 25 selon di Luzio ([2]). Les acides gras sont dosés selon la méthode de Albrink ([11]), et le cholestérol total, selon celle de Abell et coll. ([13]). Les triglycérides sont généralement calculés par soustraction aux lipides totaux, des phospholipides, du cholestérol et du cholestérol estérifié, mais ce procédé entraîne des erreurs car les triglycérides constituent seulement une petite fraction des lipides totaux. C'est pourquoi, nous avons préféré les doser par une méthode directe décrite par Butler et coll. ([14]). Cette méthode permet de séparer les phospholipides des triglycérides par adsorption sur de la zéolithe. Les triglycérides, extraits ensuite dans le chloroforme, sont dosés par action de l'acide periodique sur le glycérol et dosage du formol apparu par l'acide chromotropique selon Lambert et Neish ([15]). L'azote total est dosé dans une prise d'essai aliquote de l'homogénat par la méthode de Johnson ([16]).

Résultats. — Nous pouvons voir, sur le tableau, que le poids du foie, par rapport à 100 g de rat, est augmenté chez les animaux traités avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-propanol et, pour une plus faible part, avec le butanol tertiaire, et les alcools *n*-amylique et isoamylique. L'azote ne subit pas de variations significatives, chez les rats soumis aux différents alcools, par rapport aux témoins.

Avec l'éthanol, l'augmentation des triglycérides est importante, elle est de l'ordre de 130 % (différence significative au niveau $P = 0{,}01$), nous retrouvons là les résultats donnés dans la littérature [([2]) à ([4])]. Avec l'isopropanol, l'augmentation est de l'ordre de 220 % (différence significative au niveau $P = 0{,}001$). Par contre, les résultats obtenus chez les rats traités avec les autres alcools ne sont pas significatifs.

On peut constater, parallèlement à une augmentation des triglycérides, une élévation significative des acides gras. Le cholestérol et les phospholipides ne varient pas d'une façon notable avec l'éthanol, ces résultats

Taux des fractions lipidiques du foie de Ratte,
17 h *après injection orale d'une seule dose de différents alcools*
(*résultats rapportés au poids frais*).

	Dose administrée (g/kg).	Poids des foies (g/100 g rat).	Azote (mg/g).	Acides gras totaux (méq/g).	Triglycérides (mg/g).	Cholestérol (mg/g).	Phospholipides (mg/g).
Témoins	–	2,82	35,45	0,196	22,17	3,76	37,82
		±0,03	±0,71	±0,007	±1,29	±0,11	±0,84
Méthanol	6	3,35	32,95	0,175	26,82	3,94	34,64
		±0,08	±2,13	±0,011	±3,81	±0,16	±0,89
Éthanol	6	3,27	39,60	0,331	51,93	3,39	38,74
		±0,10	±2,29	±0,023	±5,20	±0,15	±1,33
n-propanol	6	3,48	28,0	0,195	27,38	3,90	32,37
		±0,05	±1,26	±0,012	±4,53	±0,17	±0,87
Isopropanol	6	2,91	29,72	0,381	70,39	3,48	36,61
		±0,09	±1,44	±0,017	±5,24	±0,05	±1,84
n-butanol	4	3,10	32,60	0,183	20,12	3,20	42,52
		±0,15	±1,49	±0,010	±2,77	±0,22	±0,86
Isobutanol	4	2,88	35,60	0,217	29,36	3,56	36,03
		±0,07	±1,34	±0,020	±3,58	±0,16	±0,63
Ter-butanol	4	3,22	32,7	0,238	29,93	3,54	34,63
		±0,05	±1,30	±0,021	±4,09	±0,11	±0,71
Alcool *n*-amylique	4	3,24	31,30	0,189	28,81	3,46	34,82
		±0,12	±1,64	±0,007	±3,05	±0,13	±0,62
» isoamylique	4	3,19	34,84	0,190	28,44	4,17	38,62
		±0,07	±1,68	±0,008	±2,62	±0,17	±0,58

étant en accord avec ceux des précédents auteurs. Il ne semble pas y avoir, non plus, de variations appréciables avec les autres alcools. Ces faits sont confirmés en rapportant les résultats à l'azote, seuls les triglycérides et les acides gras augmentent d'une façon significative chez les animaux traités à l'éthanol et à l'isopropanol.

En conclusion, nos résultats montrent que seuls l'éthanol et l'isopropanol, parmi les neuf alcools utilisés, provoquent une infiltration des triglycérides dans le foie de Ratte dans nos conditions d'expériences qui sont celles du plus grand nombre d'auteurs. Il faut donc admettre que l'effet de l'éthanol et de l'isopropanol est spécifique; l'infiltration lipidique provoquée par ces deux alcools ne serait donc pas induite uniquement par un « stress » général d'intoxication, comme l'avaient pensé Mallov et Bloch (1). Il est à remarquer que ce phénomène est à rapprocher des coefficients d'alcoyl-oxydation des différents alcools chez les rats donnés par Gaillard et Derache (17), l'éthanol et l'isopropanol présentant, avec le *n*-butanol, les coefficients les plus élevés.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) S. Mallov et J. L. Bloch, *Amer. J. Phys.*, 184, 1956, p. 29.
(2) N. R. di Luzio, *Amer. J. Phys.*, 194, 1958, p. 453.

(3) R. J. GILLESPIE et C. C. LUCAS, *Canad. J. Biochem. Phys.*, 39, 1961, p. 243.
(4) P. TRONCHE, A. POURRAT, C. BOROT et G. ANDRAUD, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1298.
(5) M. G. HORNING, E. A. WILLIAMS, H. M. MALING et B. B. BRODIE, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 3, 1960, p. 635.
(6) M. POGGI et N. R. DI LUZIO, *J. of Lipid Res.*, 5, 1964, p. 437.
(7) B. B. BRODIE, W. M. BUTLER Jr, M. G. HORNING et R. P. MAICKEL, *Amer. J. Clin. Nutr.*, 9, 1961, p. 432.
(8) B. B. BRODIE, H. M. MALING, M. G. HORNING et R. P. MAICKEL, *Drugs Affecting Lipid Metabolism*, éd. S. Garattini et R. Paoletti, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1961, p. 104.
(9) B. B. BRODIE et R. P. MAICKEL, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 104, 1963, p. 1049.
(10) J. M. L. FOLCH et G. H. S. STANLEY, *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 497.
(11) M. J. ALBRINK, *J. of Lipid Res.*, 1, 1959, p. 53.
(12) CH. FISKE et Y. SUBBAROW, *J. Biol. Chem.*, 66, 1926, p. 375.
(13) L. L. ABELL, B. B. LÉVY, B. B. BRODIE et F. E. KENDALL, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 357.
(14) W. M. BUTLER Jr, H. M. MALING, M. G. HORNING et B. B. BRODIE, *J. of Lipid Res.*, 2, 1961, p. 95.
(15) M. LAMBERT et A. C. NEISH, *Canad. J. Res.*, 28, 1950, p. 83.
(16) M. J. JOHNSON, *J. Biol. Chem.*, 137, 1941, p. 575.
(17) D. GAILLARD et R. DERACHE, Travaux de la Société de Pharmacie de Montpellier (à paraître).

*(Institut de Physiologie, Faculté des Sciences,
84, grande rue Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.)*

ENDOCRINOLOGIE. — *Description d'un système neuro-endocrinien dans le ganglion infracœsophagien du Phasme* Carausius morosus (*Insecte, Orthoptère*). Note (*) de M. **Jacques M. Pasteels**, transmise par M. Paul Brien.

Un système neuro-endocrinien complet est décrit dans le ganglion infracœsophagien de *Carausius morosus*. Ce système comporte deux cellules neurosécrétrices ventrales dont les axones se ramifient fortement dans la région dorsale du ganglion, qui joue le rôle d'organe neurohémal. C'est à ce niveau que s'accumule la neurosécrétion et qu'elle est éliminée dans l'hémolymphe.

Quatre autres cellules neurosécrétrices sont également décrites et localisées dans le ganglion infracœsophagien.

Tout récemment des cellules neurosécrétrices ont été signalées dans la chaîne nerveuse ventrale du Phasme *Clitumnus extradentatus* (1). Nous rapportons ici quelques observations faites chez *Carausius morosus*. Nous nous limiterons dans cette Note à l'examen du ganglion infracœsophagien. L'étude de l'ensemble de la chaîne nerveuse est poursuivie dans ce laboratoire et fera l'objet d'une prochaine publication (2).

Les cellules nerveuses peuvent renfermer différents types d'inclusions et notamment des lipofuscines (3), elles ne doivent pas, pour autant, être toutes envisagées comme neurosécrétrices. Nous considérerons comme telles les cellules dont la sécrétion s'écoule le long de l'axone et est éliminée dans l'hémolymphe au niveau d'un organe neurohémal.

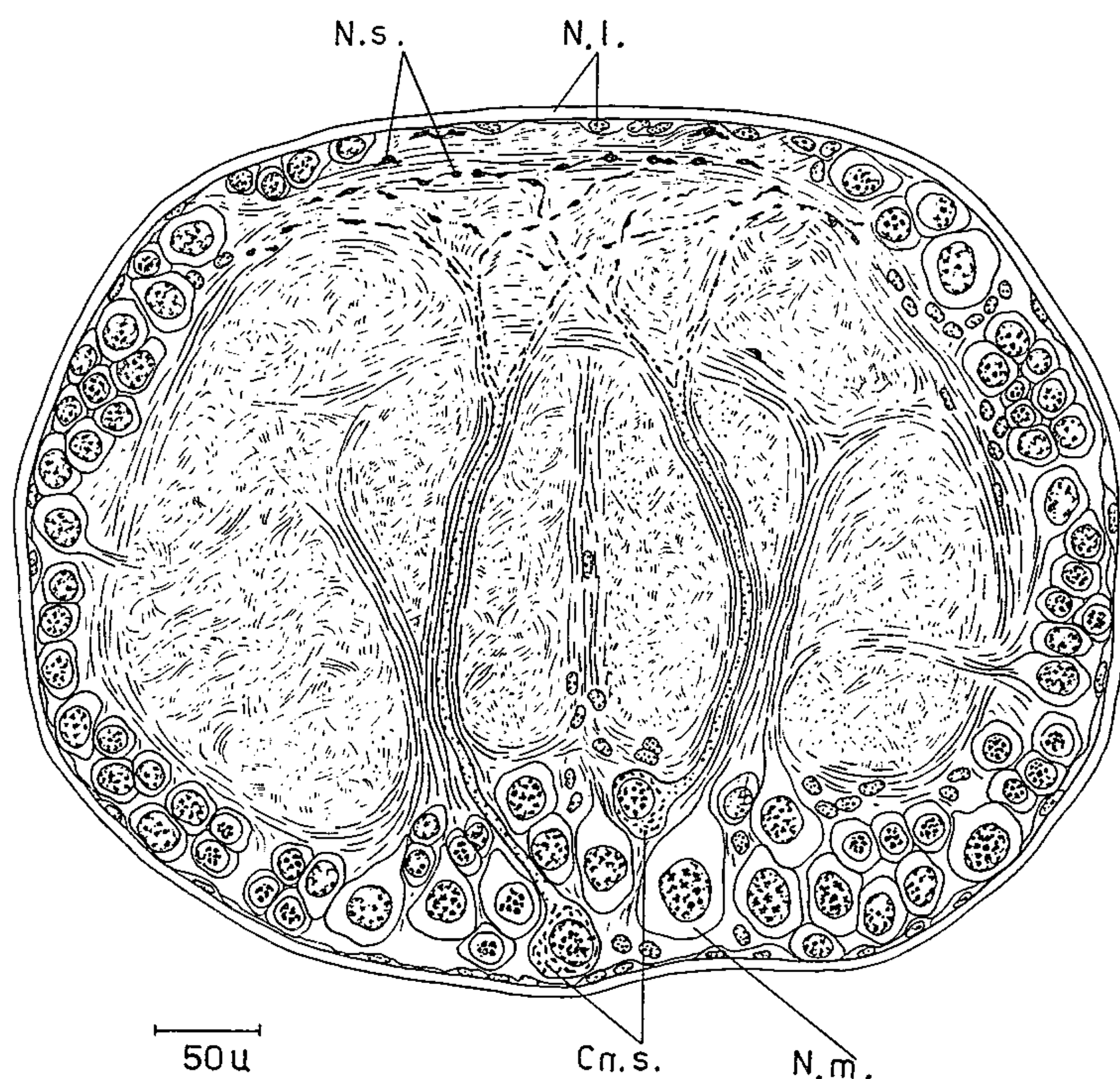
Les insectes examinés sont tous de jeunes femelles adultes n'ayant pas encore pondu et des larves femelles du dernier stade. Ils ont été fixés au mélange Müller-formol et au mélange de Bouin-Hollande additionné de 5 % d'acide acétique et de 10 % d'une solution saturée de sublimé. Les préparations ont été traitées par la fuchsine-paraldéhyde selon Gabe, le bleu Alcian-phloxine selon M. Herlant et l'hématoxyline chromique de Gomori.

Deux cellules neurosécrétrices d'environ 30 μ de diamètre sont présentes ventralement, dans la région médiane du ganglion. Ces cellules sont toujours bien visibles, riches en granules de sécrétion, colorés à la fois par la fuchsine-paraldéhyde, le bleu Alcian et l'hématoxyline chromique. Dans le péricaryon, la substance élaborée forme des agrégats irréguliers, plus ou moins disposés en damier. Chacun de ces agrégats correspond sans doute à une concentration de la sécrétion au niveau d'un centre formateur.

Les axones de ces deux cellules se dirigent dorsalement, l'un dans la moitié gauche du ganglion, l'autre dans la moitié droite. Ils sont situés dans deux faisceaux de fibres, parfaitement symétriques, provenant de neurones moteurs ventraux, voisins des cellules neurosécrétrices (*figure*). Au tiers supérieur du neuropile, l'axone de chaque cellule neurosécrétrice se divise en de très nombreuses ramifications. Celles-ci parcourent tout le neuropile dorsal, de telle sorte que des fibres nerveuses, provenant de

l'une et de l'autre cellule neurosécrétrice, s'entrecroisent dans le plan sagittal du ganglion.

On peut observer très distinctement à l'intérieur des deux axones et dans leurs ramifications principales, de nombreux grains de sécrétion. Au fur et à mesure que les fibres nerveuses se divisent et s'amincissent, la sécrétion s'agglomère en nodules irréguliers qui donnent aux fibrilles un aspect moniliforme. Ces fibrilles chargées de neurosécrétion sont très abondantes dans le neuropile dorsal qui s'étend jusqu'au neurilemme



Coupe transversale médiane du ganglion infraœsophagien de *Carausius morosus*.
Cns, cellules neurosécrétrices; *Nl*, neurilemme; *Nm*, neurone moteur;
Ns, neurosécrétion.

sans interposition de neurone (*figure*). Le passage de la neurosécrétion vers l'hémolymphe à travers la gaine conjonctive a été observée par Naisse et Mouton (²). La partie dorsale du ganglion infraœsophagien cumule donc les fonctions de stockage et d'élimination de la neurosécrétion vers l'hémolymphe. Elle possède par conséquent certaines caractéristiques d'un organe neurohémal tel que le corps cardiaque des Insectes.

Outre ces deux cellules neurosécrétrices, on peut en observer quatre autres dans le ganglion infraœsophagien. Elles sont latérales, symétriques, une paire à l'avant, l'autre plus postérieure vers le milieu du ganglion. Ces cellules sont plus grandes que les précédentes, leur diamètre est en moyenne de 40 µ. Elles sont caractérisées par la présence de nombreuses vésicules dans le péricaryon. Chaque vésicule est bordée d'une plage

basophile. Ces formations rappellent celles décrites par Naisse [4] dans les cellules neurosécrétrices des Opilions et pourraient avoir la même signification : association d'acides ribonucléiques et d'appareil de Golgi en des centres formateurs de la sécrétion. Au niveau de ces structures s'observent des grains de sécrétion qui s'en écartent ensuite pour s'accumuler près du cône axonal. Les sécrétats se colorent également par la fuchsine-paraldéhyde, le bleu Alcian et l'hématoxyline chromique. De telles cellules s'observent aussi dans les ganglions thoraciques et abdominaux.

Aux stades où nous les avons observées, ces cellules sont peu chargées et il ne nous a pas été possible de déterminer les trajets de leur axone. Cependant Naisse et Mouton ont pu suivre l'écoulement de la sécrétion chez des femelles pondant.

Les cellules neurosécrétrices ventrales rappellent les cellules B_1 de Raabe [1], mais d'après cet auteur elles sont dorsales chez *Clitumnus extradentatus*. Les cellules latérales sont très semblables aux cellules A du même auteur.

La présence dans le ganglion infraœsophagien de deux cellules neurosécrétrices ventrales pourrait être assez constante chez les Insectes inférieurs. Noirot [5] les a vues chez *Calotermes flavicollis* et Fréon [6] chez *Locusta migratoria;* mais pour être absolument certain de l'équivalence de telles cellules observées chez des espèces différentes, il est absolument indispensable de connaître leur rôle dans la physiologie de ces Insectes.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) M. Raabe, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6710.
(2) J. Naisse et J. Mouton, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3887.
(3) J. M. Pasteels et J. Deligne, *Biologia Gabonica* (sous presse).
(4) J. Naisse, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 185.
(5) Ch. Noirot, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 743.
(6) G. Fréon, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1565.

(*Laboratoire de Biologie animale et d'Histologie comparée,*
Université Libre de Bruxelles,
50, *avenue Franklin-Roosevelt, Bruxelles*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Phénomènes neuro-endocrines au niveau de la chaîne nerveuse ventrale de* Carausius morosus (*Phasmides-Orthoptères*). Note (*) de Mlles **Jacqueline Naisse** et **Jacqueline Mouton**, transmise par M. Paul Brien.

Il existe dans la chaîne nerveuse de *Carausius morosus* des cellules neuro-endocrines situées dans le ganglion infraœsophagien, les trois ganglions thoraciques et les quatre premiers ganglions abdominaux. Ces cellules présentent des cycles de sécrétion. Des hypothèses sont émises quant à leur rôle physiologique.

L'étude des cellules neuroendocrines de la chaîne nerveuse ventrale des Insectes a été entreprise depuis quelques années [Raabe (1), Huignard (2), Thomas (3), Fréon (4), Delphin (5), L'Hoste (6)]. Nous l'avons reprise chez *Carausius morosus* : Pasteels (7) dans le ganglion infraœsophagien des nymphes et de jeunes femelles immatures et nous, pour toute la chaîne nerveuse (le ganglion infraœsophagien, les trois ganglions thoraciques, les huit ganglions abdominaux) des individus de 5e et 6e stades larvaires et au stade adulte (femelles immatures et femelles en période de ponte (60 jours de ponte).

Les colorations effectuées pour la mise en évidence des cellules neuro-endocrines sont : le bleu Alcian après oxydation permanganique (M. Herlant), l'hématoxyline chromique (Gomori), et la fuchsine paraldéhyde (Gabe).

1° Dans le ganglion infraœsophagien se trouvent six cellules neuro-endocrines déjà relevées par Pasteels (7) :

a. deux cellules de 30 μ de diamètre situées au milieu de la face ventrale du ganglion (*fig.* 1 *a*);

b. deux paires de cellules latérales (*fig.* 1 *a*), l'une antérieure, au départ des nerfs labiaux, l'autre située plus postérieurement au milieu de la face latérale du ganglion; leur taille est de 40 μ.

2° Dans les ganglions thoraciques I, II (*fig.* 1 *b*) et III (*fig.* 1 *c*) les cellules sont au nombre de deux paires antérieures, symétriques, situées au départ des nerfs des pattes et toujours au voisinage d'une trachée. Le ganglion thoracique III (*fig.* 1 *c*) comporte, outre les deux paires antérieures, une paire postérieure près du départ de nerfs innervant la musculature : elles correspondent aux cellules du 1er ganglion abdominal fusionné avec le 3e thoracique.

3° Dans les quatre premiers ganglions abdominaux seulement (*fig.* 1 *d*) nous avons observé la présence d'une paire de cellules postérieures près du départ de nerfs innervant la musculature.

Toutes les cellules neuro-endocrines renferment un sécrétat qui présente une affinité tinctoriale avec le bleu Alcian, l'hématoxyline chromique et la fuchsine paraldéhyde.

Toutes ces cellules, à l'exception des cellules ventrales du ganglion infracœsophagien sont piriformes. Leur cytoplasme présente une zone périnucléaire dense très basophile et une zone périphérique où se localisent de nombreuses vésicules. Ces dernières pourraient être, comme le signale Pasteels ([7]), des formations golgiennes.

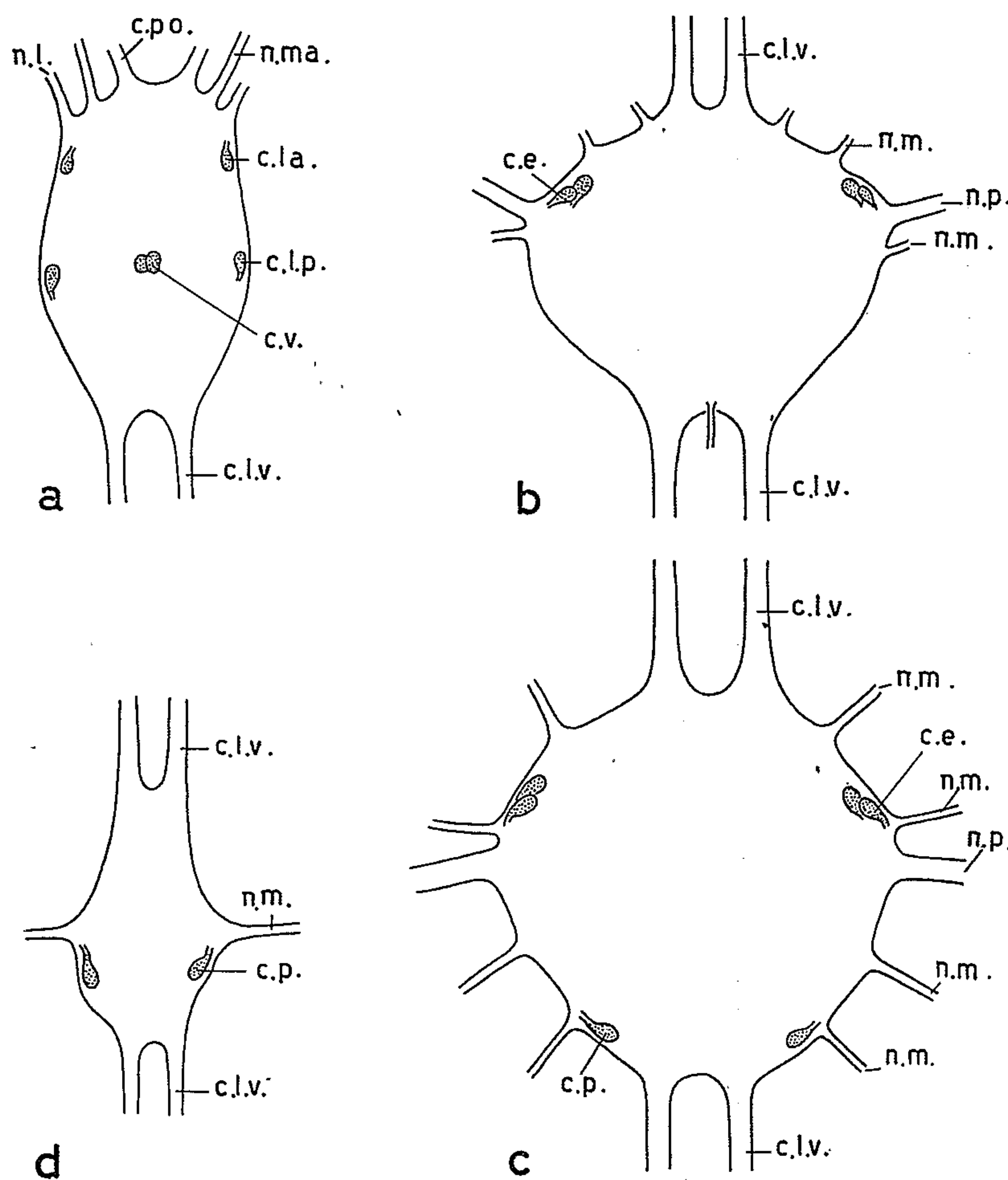


Schéma des ganglions de la chaîne nerveuse ventrale de *Carausius morosus* montrant l'emplacement des cellules neuro-endocrines.
(*a*) Ganglion infracœsophagien; (*b*) Ganglions thoraciques I et II;
(*c*) Ganglion thoracique III; (*d*) Ganglions abdominaux 1, 2, 3 et 4.

cc, cellules neuro-endocrines des ganglions thoraciques; cla, cellule neuro-endocrine latérale antérieure; clp, cellule neuro-endocrine latérale postérieure; clv, connectif longitudinal ventral; cp, cellules neuro-endocrines postérieures des ganglions abdominaux; cpo, collier périœsophagien; cv, cellules neuro-endocrines ventrales; nl, nerf labial; nm, nerf innervant la musculature; n. ma., nerf mandibulaire; np, nerf innervant les pattes.

Au stade de repos, les vésicules cytoplasmiques sont peu apparentes. Au début de l'activité sécrétoire de ces cellules, ces vésicules se précisent et de fins granules apparaissent à leur périphérie. Ces granules s'agglomèrent ensuite en gouttelettes, puis au fur et à mesure de leur formation,

celles-ci gagnent le pôle axonal du neurone où elles s'accumulent en grand nombre. De là, elles glissent le long de l'axone. Lorsque toutes les gouttelettes de sécrétat ont été éliminées de la cellule, les vésicules s'estompent et le cytoplasme reprend l'aspect du repos.

Comme l'a observé Pasteels (7), les axones chargés de neurosécrétions se dirigent vers le neuropile dorsal situé immédiatement sous le neurilemme. A cet endroit, le neurosécrétat peut s'accumuler pendant un temps variable sous forme de flaques qui se fragmenteront en petits grains au moment de l'élimination du sécrétat vers l'hémolymphe. A ce stade, le neurilemme acquiert un aspect moins dense et forme de légères invaginations vers l'intérieur du ganglion. Les petits grains de neurosécrétion s'insinuent le long de ces villosités et gagnent ainsi l'hémolymphe environnante. Une certaine quantité de neurosécrétat peut s'écouler également le long des connectifs longitudinaux qui relient les différents ganglions entre eux et parcourir toute la chaîne nerveuse jusqu'au 4e ganglion abdominal.

Les cellules ventrales polyédriques du ganglion infraœsophagien ne présentent pas la zone périnucléaire dense. Les vésicules golgiennes y sont réparties dans tout le cytoplasme. Ces cellules sont caractérisées par une première phase d'activité remarquable. Il apparaît, au sein du noyau, de larges gouttes colorables au bleu Alcian. Ces gouttelettes traversent la membrane nucléaire et gagnent le cytoplasme. A ce moment, les vésicules cytoplasmiques deviennent très visibles. Lorsque toutes les flaques nucléaires ont quitté le noyau, de fins granules apparaissent à la périphérie de ces vésicules et se condensent en grosses gouttelettes. Le reste du cycle sécrétoire est semblable à celui de toutes les autres cellules. Nous pensons que ces flaques nucléaires pourraient représenter un précurseur du neurosécrétat; celui-ci serait synthétisé au niveau du noyau et réorganisé dans le péricaryon au niveau de l'appareil de Golgi.

L'activité de ces cellules n'est pas constante au cours du développement des individus.

Les cellules ventrales du ganglion infraœsophagien ont une activité sécrétrice permanente aux stades observés. Cependant avant les mues ou encore avant la ponte, il se produit une décharge importante du neurosécrétat. Nous pensons que ces cellules joueraient un rôle dans les phénomènes du métabolisme de la croissance et de la vitellogenèse. Cette hypothèse rejoint les conclusions de Huignard (2), Thomas (3) et Fréon (4) établies pour d'autres Insectes.

Les cellules latérales du ganglion infraœsophagien et les cellules des ganglions abdominaux qui présentent les mêmes caractères morphologiques que les cellules A de Raabe (1) interviendraient dans les phénomènes d'ovogenèse et de ponte; leur activité est parallèle aux cycles d'ovogenèse et croissante au cours de la ponte.

Sur la base de ces observations, nous avons entrepris des expériences qui nous permettront d'infirmer ou d'affirmer nos hypothèses et de les préciser.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) M. Raabe, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6710.
(2) J. Huignard, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1557.
(3) A. Thomas, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1561.
(4) G. Fréon, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1565.
(5) F. Delphin, *Nature*, 200, 1963, p. 913-915.
(6) J. L'Hoste, *Arch. Zool. Exp.*, 89, 1952, p. 169-183.
(7) J. Pasteels, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3884.

(*Laboratoire de Biologie animale, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue Franklin-Roosevelt, Bruxelles, 5e.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Projection au niveau du cortex somato-moteur du Singe d'afférences provenant des récepteurs musculaires.* Note (*) de Mme **Denise Albe-Fessard**, MM. **John Liebeskind** et **Yves Lamarre**, présentée par M. Alfred Fessard.

L'activité élémentaire des cellules pyramidales de l'écorce cérébrale motrice peut être modulée, chez le Singe, par des messages sensitifs provenant de récepteurs musculaires. Cette modulation est souvent organisée sur le mode de l'innervation réciproque.

La zone de l'écorce cérébrale où sont reçus les messages provenant des récepteurs de la somesthésie est généralement localisée chez le Singe en arrière de la scissure de Rolando dans la circonvolution pariétale ascendante. Depuis le travail initial de Woolsey, Chang et Bard ([1]), on sait cependant que des messages d'origine somatique parviennent aussi au niveau de la circonvolution frontale ascendante, ou cortex moteur. Or, si l'on connaît les stimulations, en majorité tactiles et articulaires [Mountcastle et Powell ([2])] qui sont efficaces pour mettre en jeu le cortex somesthésique classique on ignore encore quelles sont les modalités sensibles capables d'activer le cortex moteur.

Nous avons recherché ces modalités et les récepteurs correspondants chez le Singe en employant deux méthodes complémentaires. Tout d'abord nous avons déterminé le type de stimulation naturelle efficace pour chaque cellule rencontrée dans le cortex moteur; puis nous avons recherché quel type de fibre nerveuse conduisait ces messages. 57 macaques (*M. Cynomolgus* et *M. speciosa*) ont été utilisés, anesthésiés au chloralose et curarisés, à l'exception de quatre d'entre eux qui furent préparés sous analgésie générale comme l'est un patient humain au cours d'une opération neurochirurgicale (nous avons pu ainsi vérifier que nos résultats étaient indépendants de l'anesthésie employée).

1. *Étude microphysiologique.* — Employant des microélectrodes de verre, nous avons rencontré chez 33 singes, 772 cellules corticales actives, dont 328 ont pu être observées pendant un temps suffisamment long (plus de 10 mn) pour que l'ensemble des tests puisse être pratiqué. Au niveau du seul cortex moteur, 174 cellules ont été étudiées; les autres appartenaient aux aires somesthésique ou prémotrice et leur observation nous a permis de vérifier que malgré des conditions techniques différentes, nous obtenions à ces niveaux des résultats comparables à ceux des auteurs qui nous ont précédés ([2]).

a. Au niveau du cortex moteur, nous avons pu déterminer les stimulations naturelles efficaces pour 114 cellules parmi les 174 étudiées. Elles consistaient en majorité (87 cellules) en des mouvements passifs des membres (*fig.* 1 A) (des mouvements de la tête et du tronc n'ont pu être

pratiqués étant donné le mode de contention). Les autres cellules répondaient au pincement et à la pression des tissus profonds extramusculaires (19 cas), à des stimulations thermiques ou nociceptives superficielles (7 cas), à la pression cutanée légère (un cas). Des réponses au frottement léger des tissus cutanés n'ont jamais été obtenues. Notons que cette dernière stimulation entraîne au contraire la majorité des cellules du cortex somesthésique. Les 87 cellules activées dans le cortex moteur par les mouvements se situaient toutes après vérifications histologiques dans les couches profondes (au-dessous de 1000 μ), c'est-à-dire au niveau des grandes cellules dont les axones vont former une partie de la voie pyramidale.

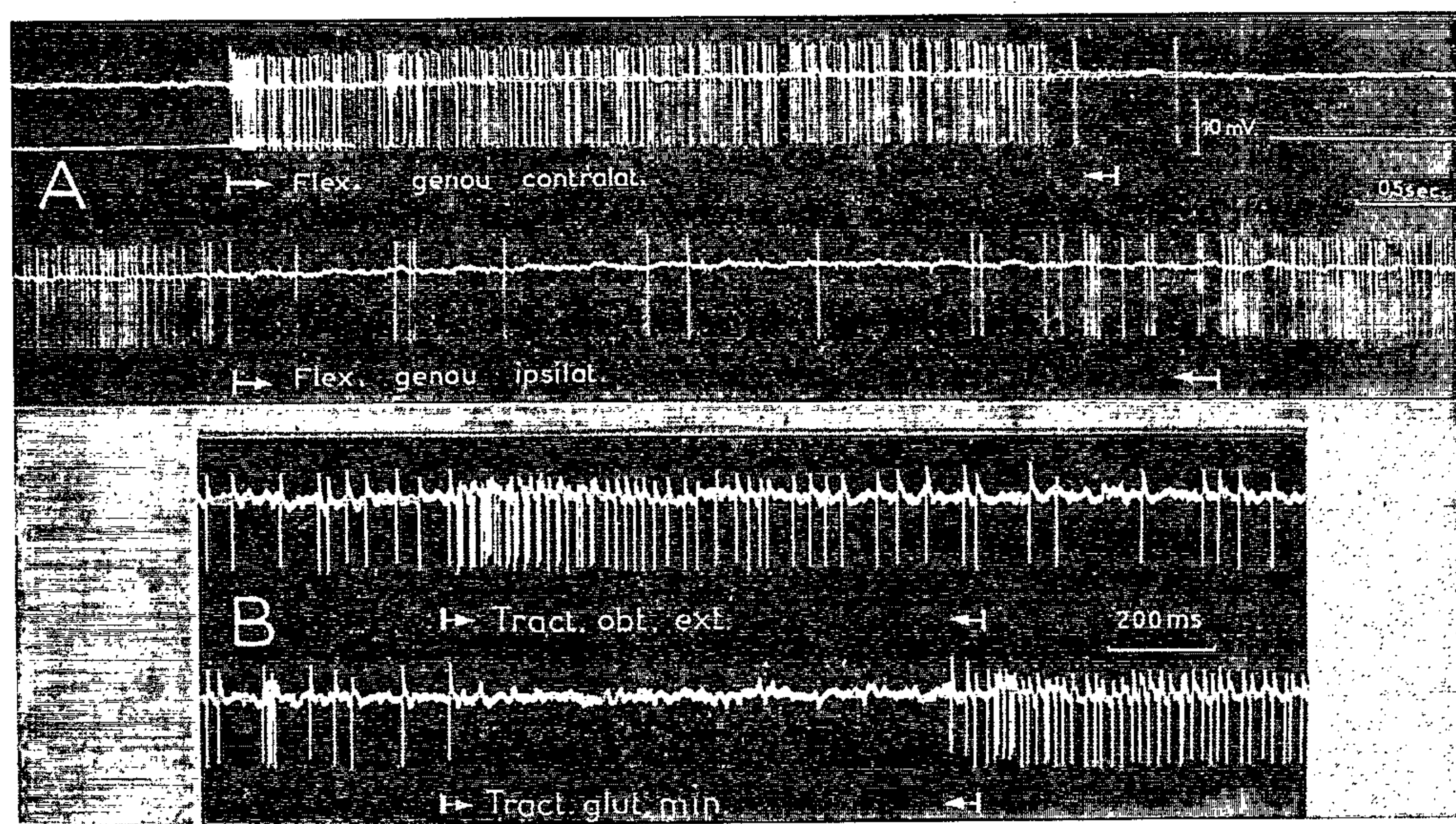


Fig. 1. — *Macaca Cynomolgus*, anesthésié au chloralose.

A. Une cellule activée par la flexion du genou contralatéral (tracé du haut) est inhibée par la flexion du membre opposé.

B. Une cellule commandée par la traction d'un muscle rotateur de la hanche (obturateur externe) est inhibée par une traction appliquée sur un de ses antagonistes du même côté (*gluteus minimus*).

b. L'ablation des tissus cutanés nous a révélé que les récepteurs qui envoyaient les messages provoqués par les mouvements se trouvaient dans les tissus profonds. Nous avons vu en outre que les cellules activées (sur le mode tonique) par les mouvements passifs étaient fréquemment entraînées par des pressions légères appliquées en des points localisés du corps des muscles, et par des tractions pratiquées sur un tendon désinséré (l'articulation intéressée étant fermement fixée ou disloquée). Dans le cas d'une cellule activée par la rotation de la hanche, nous avons pu isoler les muscles représentés. Après dislocation de l'articulation, des tractions sur ces muscles attachés aux seuls os fixes du bassin provoquaient encore des réponses (*fig.* 1 B).

L'ensemble de ces résultats nous ont conduits à penser que les récepteurs impliqués dans la projection pré-rolandique se trouvaient dans les muscles ou dans les tendons.

c. Les afférences efficaces d'origine musculaire sont soit excitatrices, soit inhibitrices (*fig.* 1). La représentation est organisée sur le mode de

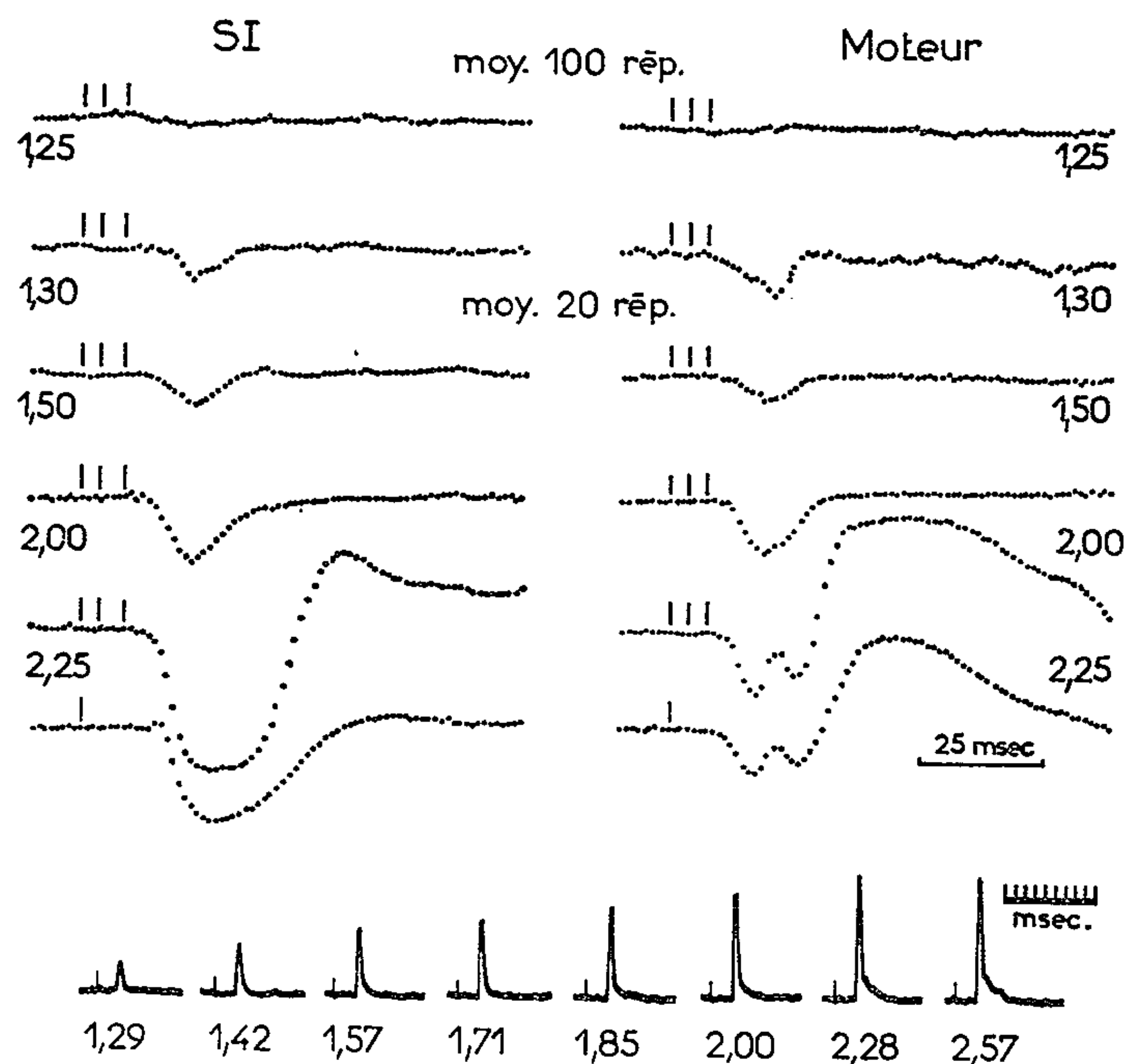


Fig. 2. — *Macaca Cynomolgus*, anesthésié au chloralose ayant subi une ablation totale du cervelet.

En haut : Activités évoquées enregistrées au niveau du cortex somesthésique (SI) et du cortex moteur. Les tracés des deux lignes supérieures sont chacun la moyenne de 100 réponses, ceux des quatre lignes suivantes, la moyenne de 20. Les stimulations électriques indiquées par des barres verticales (trois pour les tracés supérieurs, une pour le dernier) sont appliquées sur le nerf des muscles « hamstrings ». *De haut en bas*, l'intensité croissante de la stimulation (indiquée *à gauche et à droite* de la figure) est exprimée en multiples du seuil de la réponse nerveuse.

En bas : Réponses enregistrées en fin d'expérience sur la racine dorsale sectionnée, pour diverses intensités de stimulation. Noter que l'accroissement d'amplitude du groupe I se poursuit jusqu'à une stimulation de 2,28 fois le seuil, alors que la réponse du groupe II commence seulement à apparaître.

l'innervation réciproque. Une même cellule excitée par un mouvement est généralement inhibée par le mouvement antagoniste du même membre; elle est souvent en outre inhibée par le mouvement homologue du membre opposé et excitée par le mouvement antagoniste.

2. *Étude macrophysiologique.* — Montrer que les messages étaient conduits par les fibres du groupe I devait fournir la preuve irréfutable de leur origine fusoriale ou tendineuse. En stimulant des nerfs musculaires séparés de leurs muscles et en considérant les activités corticales évoquées

par l'arrivée des influx sensitifs (potentiels moyens déterminés à l'aide d'un appareil intégrateur), nous avons abouti à un tel résultat. Les activités corticales provoquées par un train de stimulation (trois chocs successifs) apparaissent toujours pour des intensités de stimulation inférieures à 1,4 fois le seuil de la réponse nerveuse, la moyenne pour nos expériences étant de 1,3 (*fig.* 2) (1,5 avec un seul choc). Les réponses corticales deviennent visibles lorsque le potentiel d'action global des fibres du groupe I a atteint 10 à 40 % de son maximum, et que celui des fibres du groupe II est encore loin d'apparaître (*fig.* 2, *en bas*). Ces projections du groupe I sont très localisées et c'est seulement avec l'intervention du groupe II musculaire que l'amplitude et l'extension de la représentation s'accroissent notablement. Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Amassian et Berlin ([3]) et Oscarsson et Rosen ([4]) chez le Chat. Nous avons en outre montré (c'est le cas pour la figure 2) que l'ablation du cervelet n'empêchait l'arrivée des messages conduits par le groupe I ni sur le cortex moteur, ni sur le cortex somesthésique. Ajoutons que des ablations du cortex somesthésique n'ont pas supprimé la représentation du groupe I au niveau du cortex moteur.

En conclusion, la mise en évidence de l'arrivée au niveau cortical de messages provenant des récepteurs des muscles conduit à reposer le problème d'une participation de ces messages à la sensation consciente de position et de mouvement, mais il se peut qu'au niveau du cortex moteur, sans éveiller la conscience, ils servent seulement à préparer à l'action les cellules chargées de commander les mouvements. Notons d'autre part que l'apparition au niveau du cortex somesthésique d'une activité conduite par le groupe I est encore pour nous un paradoxe puisque l'activation de cellules isolées par des messages d'origine musculaire n'a pas jusqu'ici été démontrée à ce niveau.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) C. N. Woolsey, H. T. Chang et P. Bard, *Fed. Proceed.*, 6, 1947, p. 230.

([2]) V. B. Mountcastle et T. P. S. Powell, *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 105, 1959, p. 201-232.

([3]) V. E. Amassian et L. Berlin, *J. Physiol. London*, 143, 1958, p. 61 P.

([4]) O. Oscarsson et I. Rosén, *J. Physiol. London*, 169, 1963, p. 924-945.

(*Laboratoire de Physiologie des Centres nerveux, Institut Marey, 4, avenue Gordon-Bennett, Paris, 16e.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Rôle des* corpora cardiaca *sur la teneur en eau chez quelques Orthoptères.* Note (*) de Mlle **Mireille Cazal**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des expériences d'ablation et d'implantation de *corpora cardiaca* sur des adultes mâles grégaires de *Locusta migratoria*, de *Gryllus bimaculatus* et de *Periplaneta americana* ne modifient pas la teneur en eau de ces animaux.

Les *corpora cardiaca* jouent dans la physiologie de l'insecte un rôle encore peu éclairci. Ce rôle sur le métabolisme de l'eau a fait l'objet de quelques travaux. Chez *Dixippus morosus* (1) et chez *Iphita limbata* [(2), (3)] placés en milieu sec (condition où l'excrétion de l'eau est réduite), on observe une accumulation de produit dans les *corpora cardiaca*, l'hormone n'est pas libérée; si l'on augmente la prise d'eau de ces animaux (condition entraînant une augmentation de la diurèse), on observe une décharge importante d'hormone hors des *corpora cardiaca*; ceux-ci auraient un effet diurétique. En accord avec ce résultat, des ablations de *corpora cardiaca* sur des *Calliphora erythrocephala* (4) et sur *Anisotarsus cupripennis* (5) provoquent une rétention d'eau avec gonflement de l'abdomen, l'excrétion de l'eau est freinée en l'absence des *corpora cardiaca*, ceux-ci auraient un effet diurétique là encore. Par contre, ils ont un effet antidiurétique chez l'Abeille (6), l'injection d'extrait de *corpora cardiaca* diminuant la consommation d'eau et la diurèse, et chez le Phasme (7) où l'ablation de ces glandes augmente la diurèse, en diminuant la résistance à la dessiccation. Chez *Blaberus giganteus* (8) un rôle antidiurétique est attribué aux *corpora cardiaca* : en plongeant les tubes de Malpighi de cet insecte dans un milieu contenant un extrait de *corpora cardiaca*, la quantité d'eau excrétée par les tubes de Malpighi est diminuée. Aucun effet diurétique n'est mis en évidence dans les *corpora cardiaca* de *Rhodnius prolixus* (9) en utilisant la même préparation *in vitro* de tubes de Malpighi. Les conclusions des auteurs étant contradictoires, il est intéressant de reprendre cette question.

Nous avons utilisé pour nos expériences des adultes mâles de un jour, chez *Locusta migratoria*, *Gryllus bimaculatus* et *Periplaneta americana*, les conditions d'élevage sont déjà décrites (10). Nous avons comparé tout d'abord la teneur en eau des opérés avec celles des témoins avant l'opération et deux jours après, puis comparé les variations de la teneur en eau chez les opérés et les témoins avant l'opération et deux jours après. Les interventions effectuées sont, chez les opérés soit des ablations, soit des implantations de *corpora cardiaca*, et chez les témoins les mêmes

opérations simulées. Les techniques d'opération sont celles utilisées pour les *corpora allàta* [10].

COMPARAISON DES TENEURS EN EAU. — Les expériences sont menées sur les espèces ci-dessus citées. Les animaux sont récoltés, opérés le jour dit 0, placés en milieu soit normal, soit humide, soit sec. Au jour 2, les animaux sont pesés (poids frais), desséchés (4 h dans l'étude à 60°) et repesés (poids sec). On calcule alors pour chaque animal la teneur en eau par rapport au poids frais :

$$TH_2O = \frac{\text{Poids frais} - \text{Poids sec}}{\text{Poids frais}}.$$

Nous comparons les teneurs en eau des opérés et des témoins en effectuant les tests classiques de statistique.

— *Résultats après ablation des* corpora cardiaca :

		n.	TH_2O.
Locusta.	Opérés	29	718 ∓ 61
	Témoins	24	694 ∓ 64
Gryllus.	Opérés	20	697 ∓ 31
	Témoins	20	688 ∓ 31

n, nombre d'animaux; TH_2O, teneur en eau.

Les populations des opérés et des témoins comparées à l'aide du test *t* ne sont pas significativement différentes, il en est de même si ces expéciences sont menées en milieu sec ou humide.

— *Résultats après implantation de quatre paires de* corpora cardiaca (les *corpora cardiaca* sont prélevés chez des adultes des deux sexes) :

		Milieu sec.		Milieu humide.	
		n.	TH_2O.	*n*.	TH_2O.
Locusta.	Opérés	8	679 ∓ 73	6	743 ∓ 8
	Témoins	7	649 ∓ 76	8	744 ∓ 21
Gryllus.	Opérés	8	720 ∓ 27	13	693 ∓ 19
	Témoins	7	723 ∓ 38	13	681 ∓ 28
Périplaneta.	Opérés	8	658 ∓ 16	11	658 ∓ 22
	Témoins	8	662 ∓ 21	7	667 ∓ 17

n, nombre d'animaux; TH_2O, teneur en eau.

Les populations des opérés ne sont pas significativement différentes de celles des témoins dans les trois cas envisagés.

Tous ces résultats impliquent que les *corpora cardiaca* n'ont pas d'action sur la teneur en eau totale chez *Locusta*, *Gryllus* et *Periplaneta*. Pour assurer cette conclusion nous avons essayé une deuxième méthode plus sensible.

COMPARAISON DES VARIATIONS DE LA TENEUR EN EAU. — Cette méthode repose sur la remarque suivante : en deux jours le poids des imagos n'ayant subi aucune intervention change très peu. D'autre part, l'inter-

vention pratiquée ne semblant avoir aucune répercussion sur la nutrition, une éventuelle variation de poids de quelque amplitude, a toutes chances d'être due à une rétention ou une élimination d'eau. Nous supposons donc *a priori* le poids sec de l'animal constant pendant la durée de l'expérience et nous le mesurons à la fin de celle-ci. Le poids frais au contraire est mesuré au début et à la fin de l'expérience. Les expériences sont menées principalement sur *Gryllus bimaculatus* et accessoirement sur *Locusta migratoria* et *Periplaneta americana*. Les animaux sont récoltés, pesés (poids frais initial), opérés le jour dit 0 et placés en milieu, soit sec, soit humide. Au jour 2, les animaux sont pesés (poids final), desséchés (4 h dans l'étuve à 60°) et repesés (poids sec). Pour chaque animal on calcule alors la variation de la teneur en eau en ces deux jours :

$$VH_2O = \frac{\text{Poids frais final} - \text{Poids frais initial}}{\text{Poids sec}}.$$

Ce rapport est négatif s'il y a chute du poids d'eau et positif s'il y a augmentation du poids d'eau.

— *Résultats après ablation des* corpora cardiaca, *sur des* Gryllus *mâles adultes de* 1 *jour* :

	Milieu sec.		Milieu humide.	
	n.	VH_2O.	*n*.	VH_2O.
Opérés	18	−0,36 ∓ 0,46	8	−0,15 ∓ 0,20
Témoins	16	−0,20 ∓ 0,23	9	−0,13 ∓ 0,22

n, nombre d'animaux; VH_2O, variation de la teneur en eau.

La population des opérés n'est pas significativement différente de celle des témoins.

— *Résultats après implantation de quatre paires de* corpora cardiaca *sur des* Gryllus *mâles adultes de* 1 *jour* :

	Milieu sec.		Milieu humide.	
	n.	VH_2O.	*n*.	VH_2O.
Opérés	8	−0,09 ∓ 0,11	14	+0,03 ∓ 0,20
Témoins	8	−0,34 ∓ 0,25	14	−0,01 ∓ 0,25

n, nombre d'animaux; VH_2O, variation de la teneur en eau.

La population des opérés n'est pas significativement différente de celle des témoins. Les mêmes expériences menées sur *Locusta migratoria* et sur *Periplaneta americana* ont donné les mêmes résultats non significatifs.

Le changement de poids d'eau chez les opérés est comparable à celui des témoins; sans *corpora cardiaca* ou avec quatre paires en plus il n'y a pas de changement notable dans la teneur en eau totale. Les *corpora cardiaca* n'influent donc pas sur la teneur en eau totale des trois insectes étudiés, ils peuvent encore intervenir dans le métabolisme de l'eau en modifiant la prise ou l'excrétion de l'eau; nous nous proposons de le vérifier ultérieurement.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) O. PFLUGFELDER, *Z. Wiss. Zool.*, 149, 1937, p. 477-512.
(2) K. K. NAYAR, *Proc. Nat. Inst. Sc. India*, 22, 1956, p. 171-184.
(3) K. K. NAYAR, *Current Science*, 26, 1957, p. 25.
(4) E. THOMSEN, *J. Exp. Biol.*, 29, (I), 1952, p. 137-172.
(5) J. A. NUNEZ, *Z. Vergl. Physiol.*, 38, 1956, p. 137-172.
(6) O. ALTMANN, *Ins. Soc.*, 3, 1956, p. 33-40.
(7) M. DUPONT-RAABE, *Bull. Soc. Zool.*, 84, 1959, p. 272-316.
(8) B. J. WALL et C. L. RALPH, *Amer. Zoologist*, 2, 1962, p. 455-456.
(9) S. H. P. MADDRELL, *J. Exp. Biol.*, 40, 1963, p. 247-256.
(10) L. JOLY, *Thèse*, Strasbourg, 1960, p. 103.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences,*
12, *rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin*
et *Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences,*
chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Un nouvel inhibiteur des oxydations et des phosphorylations mitochondriales : l'acide éthacrynique* (1). Note (*) de

MM. **Yves Gaudemer, Bernard Foucher** et Mlle **Danièle Gautheron**, présentée par M. Jean Roche.

L'addition d'acide éthacrynique au milieu d'incubation de mitochondries de cœur de bœuf inhibe les oxydations de différents substrats et les phosphorylations liées à ces oxydations. L'addition d'ADP provoque une augmentation très nette de l'inhibition; l'addition simultanée d'acide éthacrynique et de 2.4-dinitrophénol provoque une libération importante de phosphate minéral dans le milieu réactionnel.

Pour élucider le mécanisme d'oxydation du β-hydroxybutyrate par différents types de particules mitochondriales, nous avons été amenés à utiliser plusieurs inhibiteurs; Lederer et Vignais (2) nous ont signalé l'acide éthacrynique (acide [dichloro-2.3 (méthylènebutyryl-2')-4] phénoxy-acétique) comme un inhibiteur de ce substrat, et il nous a paru intéressant d'en étudier les effets sur des sarcosomes de cœur de bœuf en faisant varier les conditions expérimentales.

L'acide éthacrynique (*fig.* 1) (fourni par le Docteur C. W. Mushett, Merck Sharp et Dohme, Rahway, N. J.) a des propriétés diurétiques; c'est un inhi iteur d'une adénosinetriphosphatase du cortex rénal, et l'on pense qu'il pourrait réagir avec des groupements -SH protéiques [(3), (4)].

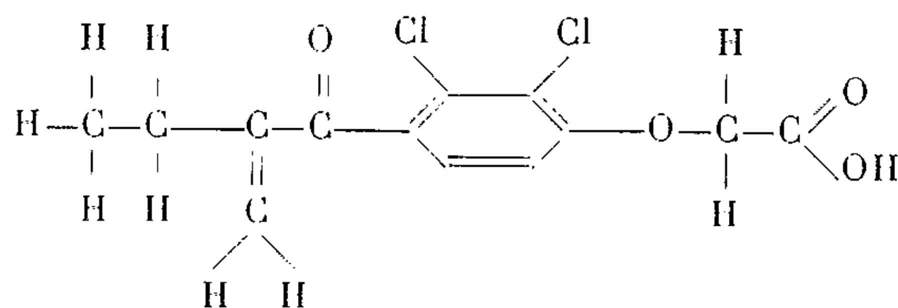


Fig. 1. — Acide éthacrynique : acide [dichloro-2.3 (méthylène-butyryl-2')-4]phénoxy-acétique.

Les sarcosomes de cœur de bœuf ont été préparés selon la technique de Crane et coll. (5), les sédimentations étant effectuées à 10 000 g. Les incubations sont faites à 30° dans le milieu respiratoire décrit par Kielley (6) et les consommations d'oxygène selon la technique manométrique de Warburg; l'acétoacétate est dosé colorimétriquement selon Walker (7). Le phosphate est dosé par la méthode de Fiske et Subbarow (8).

Les résultats présentés dans les figures 2, 3 et les tableaux I, II et III permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° L'acide éthacrynique inhibe l'oxydation de tous les substrats (tableau I); cependant, l'effet est plus net avec le β-hydroxybutyrate et assez faible avec le succinate. Le pourcentage d'inhibition des phosphorylations (phosphate consommé en l'absence de système-piège à ATP)

est plus important que celui des oxydations, sauf dans le cas de l'α-céto-glutarate.

2° L'addition d'adénosinediphosphate (ADP) (tableau II) provoque une augmentation très forte de l'inhibition de l'oxydation du β-hydroxy-butyrate; avec ce substrat, on note également une très forte inhibition de la formation d'acétoacétate. Si l'on fait varier les concentrations en

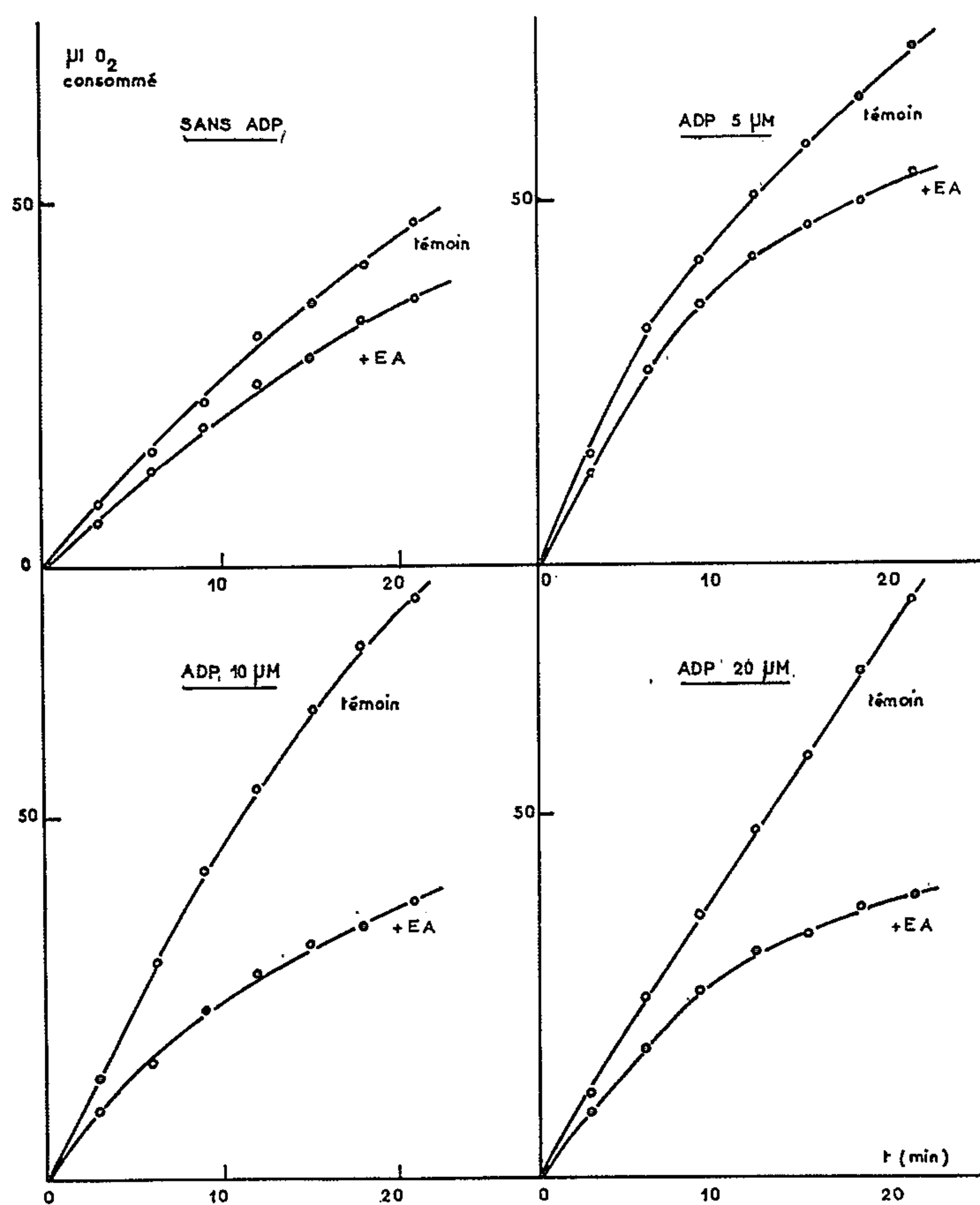


Fig. 2. — Cinétiques de l'oxydation du DL-β-hydroxybutyrate : influence de l'acide éthacrynique (1.10^{-4} M) en fonction de la concentration en ADP. Mitochondries de cœur de bœuf : 5,5 mg de protéines par essai.

ADP (*fig.* 2), on voit que l'inhibition par l'acide éthacrynique augmente en fonction de la concentration en ADP, jusqu'à un palier (ADP = 10 μmoles). L'addition d'ATP (*fig.* 3) ne modifie pas l'inhibition par l'acide éthacrynique.

3° L'inhibition par l'acide éthacrynique est toujours augmentée par le 2.4-dinitrophénol (tableau III); l'addition d'acide éthacrynique et de 2.4-dinitrophénol (DNP $< 5.10^{-5}$ M) provoque une libération de phosphate minéral dans le milieu réactionnel toujours très supérieure à la somme de phosphate libéré en présence de ces deux substances ajoutées

TABLEAU I.

Inhibition des oxydations et des phosphorylations par l'acide éthacrynique avec différents substrats.

Mitochondries de cœur de bœuf : 7 mg protéines par essai.

Milieu respiratoire selon R. Kielley.

ADP : 10 µmoles et acide éthacrynique 1.10^{-4} M ajoutés au temps zéro des lectures.

Substrats.	Inhibition de la consommation d'oxygène. (%).	Inhibition de la consommation de phosphate minéral. (%).
DL-β-hydroxybutyrate	53	68
α-cétoglutarate + malonate	34	14
Succinate	20	55
Malate	35	76

TABLEAU II.

Influence de l'adénosine diphosphate sur l'inhibition par l'acide éthacrynique de l'oxydation du DL-β-hydroxybutyrate.

Mitochondries de cœur de bœuf : 6 mg protéines par essai.

Milieu respiratoire selon R. Kielley.

Adénosine diphosphate : 10 µmoles par essai et acide éthacrynique : 1.10^{-4} M ajoutés au temps zéro des lectures.

Durée des mesures : 30 mn.

	µatomes O_2 consommés.	Inhibition (%).	µmoles phosphate minéral consommé.	Inhibition (%).	µmoles acéto-acétate formé.	Inhibition (%).
Sans addition	7,35	–	—0,4	–	2,93	–
+ acide éthacrynique	5,0	32	0	–	0,33	89
+ ADP	8,65	–	—8	–	2,86	–
+ ADP + acide éthacrynique	3,1	64	—1	87	0,68	76

TABLEAU III.

Influence du 2.4-dinitrophénol (DNP) sur l'inhibition de l'oxydation du DL-β-hydroxybutyrate par l'acide éthacrynique 1.10^{-4} M.

Mitochondries de cœur de bœuf : 6 mg protéines par essai.

ADP préincubé : 10 µmoles par essai.

	Acide éthacrynique.	µatomes O_2 consommé.	variations (%).	µmoles P minéral consommé ou libéré.
Témoins.	0	6,15	–	— 2,95
	+	1,3	—79	+ 2,4
DNP 1.10^{-5} M.	0	7,95	+29	— 2,6
	+	1,25	—84	+ 5,9
DNP $2,5.10^{-5}$ M.	0	7,88	+28	+ 0,33
	+	1,07	—86	+ 7,95
DNP 5.10^{-5} M.	0	6,28	+ 2	+ 8,25
	+	0,88	—86	+11,3
DNP 1.10^{-4} M.	0	4,56	—26	+15,6
	+	1,08	—76	+13,55

séparément. Pour la concentration en dinitrophénol la plus forte (1.10⁻⁴ M), l'addition d'acide éthacrynique diminue légèrement la quantité de phosphate minéral libéré.

L'acide éthacrynique doit donc agir au niveau d'un mécanisme fondamental dont dépend l'oxydation de tous les substrats étudiés. Les résultats présentés semblent indiquer qu'il exerce son action sur le couplage des oxydations et des phosphorylations. Il pourrait, soit réagir avec

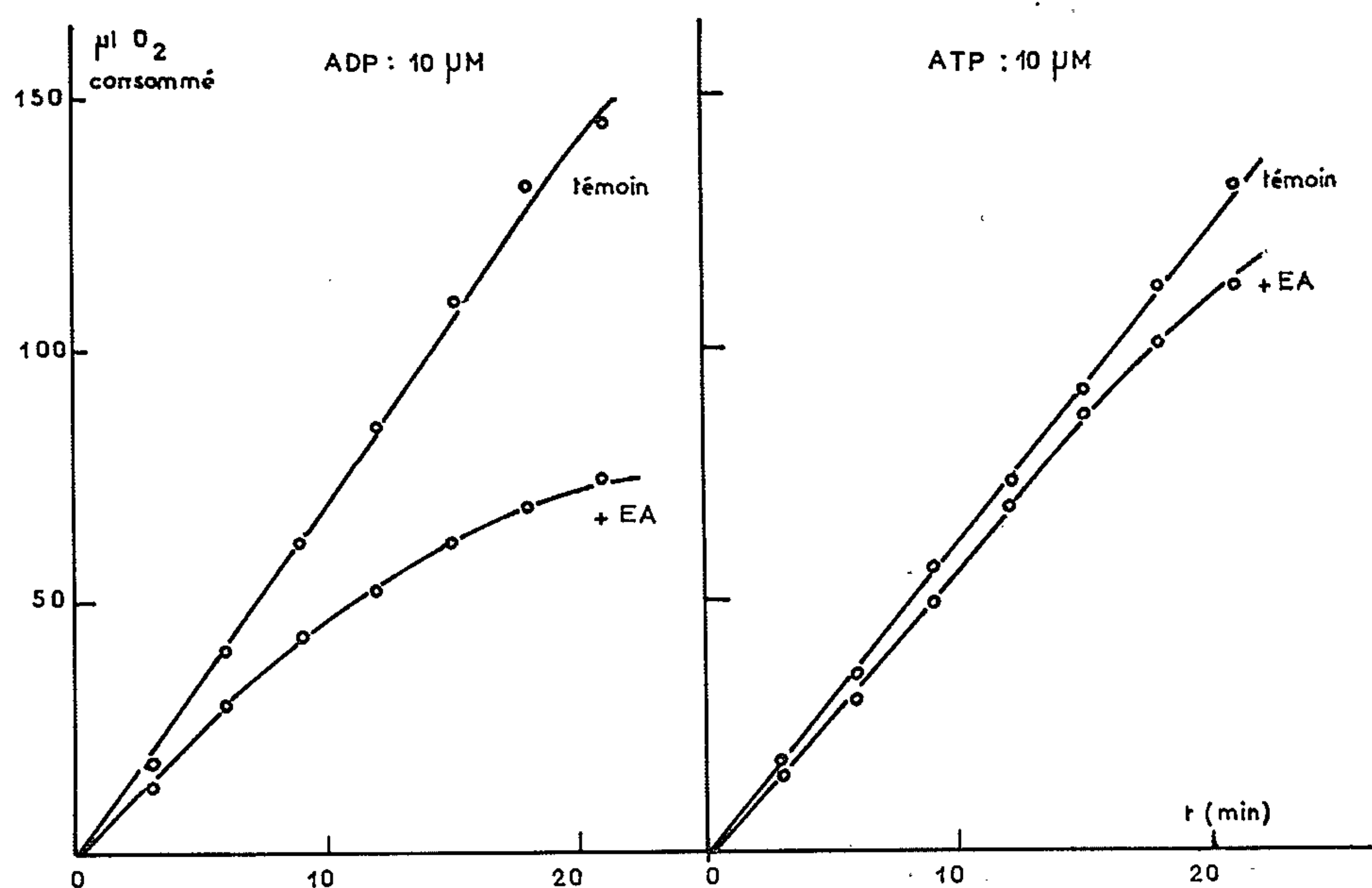


Fig. 3. — Cinétiques comparées de l'inhibition de l'oxydation du DL-β-hydroxybutyrate par l'acide éthacrynique 1.10^{-4} M, en présence d'ADP ou d'ATP. Mitochondries de cœur de bœuf : 9 mg par essai.

un groupement —SH d'une protéine ou d'une enzyme impliquées dans le mécanisme de couplage, soit modifier les propriétés de la membrane mitochondriale, et ainsi affecter les systèmes de translocation responsables de la pénétration des ions minéraux et des nucléotides à l'intérieur de la mitochondrie.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) Ce travail a été exécuté grâce à une subvention de la R. C. P. 21 « Phosphorylations oxydatives » et a bénéficié de la collaboration technique de Mlle Danielle Feneux.

(2) E. Lederer et P. V. Vignais, Communication personnelle.
(3) R. M. Komorn et E. J. Cafruny, *Science*, 143, 1964, p. 133.
(4) D. E. Duggan et R. M. Noll, *Arch. Biochem. Biophys.*, 109, 1965, p. 388.
(5) F. L. Crane, J. F. Glenn et D. E. Green, *Biochim. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 476.
(6) R. Kielley, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 574.
(7) P. G. Walker, *Biochem. J.*, 58, 1954, p. 699.
(8) C. H. Fiske et Y. Subbarow, *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 375 et 81, 1929, p. 629.

(*Institut de Biochimie, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences*, 93, *rue Pasteur, Lyon, Rhône*.)

MICROBIOLOGIE. — *Action comparée d'une oligo-infection à* Bacillus thuringiensis *Berl. et du jeûne absolu chez un Lépidoptère.* Note (*) de Mlle **Lucienne Baud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une oligo-infection à *Bacillus thuringiensis* Berl. provoque un désordre physio-pathologique se traduisant par un défaut de stockage du glycogène. On peut rapprocher ce désordre de celui qui se manifeste au cours du jeûne absolu.

L'action pathogène de *Bacillus thuringiensis* Berl. sur les larves de Lépidoptères a fait l'objet de nombreuses investigations et l'on sait que l'ingestion d'une quantité relativement importante de ce Bacille ou de ses inclusions protéiniques provoque la mort des larves après une paralysie n'excédant pas une journée. Toutefois, Vago ([1]), a depuis longtemps décrit la « maladie naturelle » à *B. thuringiensis* consistant en une oligo-infection qui entraîne un retard de la croissance et de la mue suivante, ainsi qu'un état pathologique secondaire; cet état présente en particulier des troubles de l'alimentation, ce qui nous a incitée à comparer ce phénomène secondaire dû à l'action microbienne à celui que nous avons observé ([2]) au cours du jeûne expérimental chez les Lépidoptères, caractérisé essentiellement par la chute importante de la teneur en glycogène.

Tableau I.

Action d'une oligo-infection à Bacillus thuringiensis *Berl. sur la croissance larvaire.*

Jours d'observation.	Poids d'une larve (mg). Témoin.	Traitée.
0	450	450
1	500	450
2	729	489
3	1030	639
4	Mue	760
5	»	939
6	848	975

L'essai a porté sur des larves de *Bombyx mori* L. de la race Roustan 200×300 au 4e intermue. L'alimentation normale a été arrêtée au cours de l'intermue après une nuit de jeûne pour faciliter l'ingestion du repas infectant. Au terme de ce jeûne les larves pesaient en moyenne 450 mg. La dilution convenable d'une culture pure de 140 h de *B. thuringiensis* var. *alesti* Toum. et Vago souche (903) conduisant à la limite la plus proche de l'action subléthale a été déterminée au cours d'un essai préliminaire. Cette suspension a été répandue sur l'aliment, alors que le lot témoin

recevait une quantité d'aliment comparable recouvert d'eau pure. Ce repas étant considéré comme totalement absorbé, l'alimentation normale a été rétablie pour le lot traité ainsi que pour le témoin, soit quatre repas de feuilles fraîches de mûrier par jour.

Chaque jour, on a noté le poids des larves et effectué les prélèvements individuels correspondants. Les chenilles étaient fixées dans la potasse à 100°C pour la détermination du glycogène, l'extraction et le dosage de celui-ci étant réalisés par la méthode de S. Seifter, S. Dayton, B. Novic et E. Muntwyler ([3]).

Ainsi que l'avait observé Vago ([1]), les larves ayant ingéré un repas comportant une très faible quantité de Bacilles ont présenté un accroissement pondéral retardé, qui ressort de l'examen du tableau I renfermant les poids individuels larvaires au cours de six jours d'observation. D'autre part, la 4e mue qui s'est située lors des 4e et 5e jours chez les témoins ne s'est pas produite avant le 6e jour chez les larves traitées.

Les teneurs en glycogène notées dans le tableau II sont anormalement basses. Le témoin lui-même a été légèrement éprouvé par le jeûne qu'on lui a imposé, des larves normales présentant habituellement une teneur en glycogène légèrement supérieure au cours du 4e intermue. Cependant, chez les larves traitées la teneur en glycogène s'abaisse régulièrement, alors que chez les témoins celle-ci ne cesse d'augmenter jusqu'à la mue au cours de laquelle la presque totalité du glycogène disparaît. Au 6e jour, les larves traitées sont presque aussi pauvres en glycogène que les témoins sortant de mue.

TABLEAU II.

Action d'une oligo-infection à Bacillus thuringiensis *Berl. et de l'inanition sur la teneur en glycogène larvaire.*

Jours d'observation.	Glycogène, %, du poids frais larvaire. Témoin.	Oligo-infection.	Inanition totale.
1	0,43	0,34	0,19
2	0,71	0,19	0,10
3	1,15	0,18	0,09
4	Mue	0,18	0,08
5	»	0,17	0,05
6	0,07	0,10	–

Au cours du jeûne absolu, nous avons observé la même disparition du glycogène qui atteint en trois jours environ un niveau comparable (tableau II).

Ces observations montrent qu'après l'action limitée de *B. thuringiensis*, on assiste à un désordre physiopathologique se traduisant par une anomalie dans le stockage du glycogène chez les larves des Lépidoptères. Ce fait

permet, en dépit d'une certaine ingestion, de rapprocher les conséquences d'une oligo-infection à *B. thuringiensis*, des phénomènes se produisant au cours du jeûne absolu. Il apporte ainsi une interprétation physio-pathologique de « l'enchaînement » des processus [Vago ([1])] constituant cette entité pathologique.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) C. Vago, *Ed., sp., Comm.*, série intern., 1956, 184 pages.

([2]) L. Baud, *Comptes rendus*, 261, 1965.

([3]) S. Seifter, S. Dayton, B. Novic et E. Muntwyler, *Arch. Biochemistry*, 25, 1950, p. 191-200.

(*Laboratoire de Cytopathologie, I. N. R. A., Saint-Christol, Gard.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 NOVEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

L'Académie est informée :

— de la remise du prix de la **FONDATION GOUVERNEUR ÉMILE CORNEZ** à M. **POL SWINGS**, Associé étranger, qui aura lieu le vendredi 26 novembre 1965, à Mons (Belgique);

— du **CONGRESS OF LIBERTY** qui se tiendra à Philadelphie en 1976 à l'occasion du **BICENTENAIRE DE L'INDÉPENDANCE DE L'AMÉRIQUE**, sur l'initiative de l'*American Philosophical Society;*

— de l'**EUCHEM CONFERENCE ON THE CHEMISTRY OF METAL HYDRIDES**, qui se tiendra à Bristol en avril 1966.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conférence donnée au Palais de la Découverte le 9 janvier 1965 : *L'Histoire de la découverte du système périodique des éléments chimiques et l'apport de Béguyer de Chancourtois*, par J. W. VAN SPRONSEN.

2° Commissariat à l'énergie atomique. Rapports C. E. A. n° R 2631 : *Étude et réalisation d'un spectromètre* β *à champ magnétique axial uniforme, muni d'un sélecteur de coïncidence* β-γ. *Étude des spectres* β *du* ^{32}P, ^{203}Hg, ^{198}Au. *Mesure des coefficients de conversion du* ^{203}Tl *et du* ^{198}Hg, par DANIEL PARSIGNAULT (Thèse, Paris); n° 2798 : *Étude de la production d'hypéron et d'antihypéron dans les collisions antiproton-proton* A 4 GeV/c, par DANIEL REVEL (Thèse, Paris); n° R 2807 : *Contribution à l'étude des réactions* (*d*, *p*) *et* (*d*, α) sur ^{16}O et ^{11}B de 200 keV à 1 MeV, par NICOLE LONGEQUEUE (Thèse, Grenoble).

3° *Pilotajes Especiales; Calculos de Pilotes; Inyecciones en Obras Murales*, par F. DERQUI.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique *sur* Gaston Cordier, *Membre de la Section de Médecine* (1902-1965), par M. **Léon Binet** (*).

Durant ces dernières vacances, le 10 août, notre Compagnie a été douloureusement endeuillée par la disparition subite de **Gaston Cordier.** Avec Gaston Cordier, votre Section de Médecine et de Chirurgie perd son membre le plus jeune; après vous avoir, il y a deux ans, présenté ses titres en vue de sa nomination, j'ai, aujourd'hui, la mission de vous rappeler ce que fut sa vie et ce qu'a été son œuvre.

S'il m'est permis de résumer son passé scientifique et universitaire, de lui je dirai qu'il fut un anatomiste brillant, un très grand chirurgien, un Doyen éminent, admiré et aimé.

Il était né à Paris en 1902; son père, d'origine bourguignonne, était pharmacien, installé rue de Belleville et maire de son arrondissement : c'est dans cette rue que toute l'enfance de notre futur confrère s'est déroulée. Notre ami évoquait souvent ce quartier, spécifiquement parisien, et il gardait une vénération pour son père qui représentait pour lui le type même de l'homme parfaitement désintéressé et dévoué à l'intérêt général.

Sorti du Lycée Voltaire, il commença ses études dans notre Faculté de Médecine et, dès le début, il fut attiré par les sciences exactes. Ces dispositions l'entraînèrent vers l'*anatomie* et sa rigueur et le fit opter pour la chirurgie précise. Il a continué cette tradition qui voulait que de grands chirurgiens fussent aussi de grands anatomistes. De fait, la connaissance approfondie de l'anatomie de l'organisme humain permet aux chirurgiens d'étudier des voies nouvelles qui, tout en permettant un abord large sur les organes qu'on désire atteindre, deviennent aussi peu mutilantes que possible. C'est grâce à l'anatomie que le chirurgien sait où il est et où il doit aller : c'est grâce à elle qu'il peut réduire au minimum les risques de son intervention.

Comme tout anatomiste soucieux de vérité, G. Cordier a été d'abord attiré par l'embryologie, mais bientôt, avec son vénéré maître Henri Rouvière, il s'attache à une anatomie *raisonnée* : la constitution des fascias, la fissuration des organes, la morphogenèse des os le passionnent : il aborde les problèmes d'organogenèse, éclairant la perfection avec laquelle est constitué l'être humain.

L'anatomie *vivante*, appliquée, efficace le retient ensuite et avec son élève Christian Cabrol, il publie un travail original et considérable sur

l'anatomie et la chirurgie segmentaire du poumon. Ce véritable monument a été couronné par notre Académie qui avait voulu récompenser six années de travail; il aboutissait à cette belle conception d'un segment pulmonaire centré autour de l'axe broncho-artériel et limité par le lacis veineux périphérique.

Nous ne pouvons passer sous silence, dans l'œuvre de G. Cordier, les recherches sur la loge préprostatique et, en particulier, sur ses veines, si utiles à connaître au cours de la prostatectomie, son rapport sur la trompe, ses publications sur les lymphatiques de l'ovaire.

Grand anatomiste, Gaston Cordier s'est ensuite consacré à la chirurgie. Ne se présentait-il pas volontiers, avec fierté, comme le directeur d'un des plus grands services de chirurgie de Paris, à l'hôpital de la Pitié, avec un champ d'activité très étendu : poumons, vaisseaux, gynécologie, hanche, glandes endocrines et particulièrement corps thyroïde? Dans tout ce domaine chirurgical, la moisson fut magnifique.

Retenons rapidement ses principaux travaux à cause de leur intérêt.

La chirurgie des goîtres et des diverses tumeurs thyroïdiennes, en fonction des antithyroïdiens de synthèse et de l'iode radioactif, est à souligner.

La chirurgie pelvienne a beaucoup retenu l'attention de Cordier. L'absence congénitale du vagin a été soigneusement étudiée par lui et il est revenu à plusieurs reprises sur ce sujet dont il a apporté 23 opérations. Toujours en chirurgie pelvienne, voici toute une série de recherches anatomiques sur la gaine du rectum, les pédicules vasculaires des organes pelviens et sur la position dangereuse de l'uretère pelvien.

Dans ses études, nous voyons se réaliser :

Plusieurs travaux sur la voie basse vaginale ou périnéovaginale pour l'hystérectomie, basée sur une statistique opératoire importante de plus de 100 cas. L'uretère, organe dangereux est le premier découvert, mis à l'abri et cette voie d'abord gagne ainsi en sécurité. Quant au cancer du col utérin, Cordier y revient à plusieurs reprises, préconisant l'opération large avec lymphadénectomie et un abord large, au besoin grâce à deux équipes chirurgicales travaillant l'une par en bas, l'autre par voie abdominale haute; c'est une chirurgie à deux équipes dont l'intérêt progresse aujourd'hui.

Pour terminer l'exposé des titres scientifiques de Gaston Cordier, je voudrais mentionner ses travaux sur l'arthrose de la hanche, la coxarthrose, affection si pénible, si difficile à traiter et qui justifie en général des opérations mutilantes sur l'articulation de la hanche. Cordier a repris, modifié et introduit en France un procédé nouveau. S'inspirant des lignes de force osseuse et étudiant les composantes des muscles de la hanche d'après leurs insertions osseuses, il a mis l'accent sur l'importance de l'hypertonie musculaire dans le déterminisme de la douleur et de la limitation des mouvements. L'étude fonctionnelle du malade, les ressources de l'électro-

myographie l'ont conduit à une technique chirurgicale rationnelle non mutilante qu'il a appliquée avec succès.

* * *

Telle est l'œuvre de G. Cordier, de l'anatomiste et du chirurgien. Soulignons qu'il fut un brillant chef d'École qui s'entoura d'élèves, d'assistants, de collaborateurs, réalisant autour de lui une équipe solide et brillante : comment ne pas citer ici les noms des amis qui l'entouraient à la Pitié? C. Cabrol, H. Garnier, R. Vilain, M. Darcy, J. Reynier, Le Goaziou (son anesthésiste), M. Bertrand, J.-Sauveur Elbaz, J. Ravina, Terris et beaucoup d'autres.

Enfin, j'ai le devoir de vous parler de G. Cordier Doyen, que j'ai vu à l'œuvre, ayant eu le rare bonheur de l'avoir pendant un an comme Assesseur et qui sut, avec Daniel Bargeton et avec Paul Castaigne, faire une œuvre si utile.

La fonction de Doyen de la Faculté de Médecine de Paris est une lourde charge, puisque cette Faculté enseigne près de 40 % des étudiants en médecine de France et fournit les cadres de la plus importante organisation hospitalière de notre pays. Mais les responsabilités de ce Doyen ne se bornent pas là, car il est de plus le conseiller habituel des pouvoirs publics pour toutes les questions importantes concernant la médecine française et, ambassadeur de la Faculté, il doit faire de nombreuses et utiles missions à l'étranger.

Le Doyen Cordier menait sa Faculté d'une main ferme et n'a jamais éludé une décision à prendre, quelles que puissent être les réactions à prévoir et cependant il n'avait que des amis. Une si rare réussite ne se peut concevoir que si le cœur est aussi noble que l'esprit.

Tous le savaient animé du seul souci du bien public, aussi désintéressé que peu séduit par les honneurs et c'est pourquoi son autorité était sincèrement respectée. Profondément humain, il savait convaincre au lieu de commander et pouvait ainsi diriger sans contraindre. Il est difficile pour un chef d'être estimé, plus difficile encore d'être aimé. Cordier fut l'un et l'autre.

Peut-être m'autorisera-t-on à détailler et à souligner ici la création du Centre Hospitalier et Universitaire qu'il organisa à Saint-Antoine avec l'aide d'André Lemaire et qui est d'une conception nouvelle pour notre Faculté parisienne. Dans ce Centre, à quelques exceptions près, tous les enseignements pour le Doctorat en Médecine y seront dispensés. Toutes les sciences fondamentales seront enseignées dans les locaux du bâtiment universitaire, exception faite pour les travaux pratiques d'anatomie effectués à la Faculté de la rue des Saints-Pères. Les sciences cliniques auront leur enseignement théorique, c'est-à-dire pathologie interne, externe, obstétricale, donné à Saint-Antoine même : tous les chefs de service aidés

par leurs agrégés ou assistants y concoureront. Les stages hospitaliers correspondants seront effectués à Saint-Antoine ou dans les hôpitaux du ressort, c'est-à-dire Tenon, Rothschild et Trousseau. Deux exceptions seront faites par le stage de Dermatologie à Saint-Louis et le stage de Maladies infectieuses à Claude Bernard.

Ainsi, le C.H.U. de Saint-Antoine a son autonomie, charge à lui d'assurer le même enseignement et sur les mêmes programmes que celui donné à la Faculté mère, puisque les examens seront communs à tous les étudiants. Le recrutement de ceux-ci se fait au choix. Leur nombre total sera de 600 pour les cinq années du curriculum. Le Directeur médical, j'allais écrire le Régent, est André Lemaire, l'ami fidèle et le collaborateur dévoué de Cordier.

Messieurs, on a montré G. Cordier gai, enthousiaste, optimiste; on l'a représenté souriant et plein d'entrain; on a souvent décrit sa joie de vivre. Mais je le savais surmené, écrasé, quelquefois déçu. Soudainement il tomba, comme un bel arbre qu'on abat et aujourd'hui, bien souvent, je pense à ce pays rêvé qu'est la Corse et où il trouva la mort. Avec Mme Cordier, avec sa famille, avec nos confrères et nos collègues, avec nos étudiants et notre personnel administratif, j'évoque à chaque instant la mer et la campagne de cette île, cette île dont, avec le poète, on chante non sans raison « la beauté des tombeaux sous la douceur des cieux ».

(*) Séance du 3 novembre 1965.

Notice nécrologique sur Hans A. Pallman, *Correspondant pour la section d'Économie Rurale,*

par M. **André-Romain Prévot** (*).

H. A. Pallman qui vient de mourir à Zollikon près de Zurich, le 13 octobre, était né le 21 mai 1903 à Frauenfeld en Suisse. A 19 ans il entre à l'École polytechnique de Zurich et en sort avec le diplôme des sciences naturelles, chimie et biologie. En 1927 il est nommé assistant à l'Institut de Chimie agricole de la même École polytechnique et en 1929 il est promu docteur ès Sciences sur un sujet de chimie colloïdale : *activité des ions H dans les systèmes de dispersion colloïdale*. Des études de pédologie l'entraînent alors en Hongrie, au Maroc, en Algérie, aux Indes, à Java et à Sumatra. En 1932 il passe sa thèse d'agrégation sur les sols de Suisse et commence à enseigner à l'École polytechnique où il sera nommé professeur extraordinaire de Chimie agricole spéciale en 1935, puis professeur titulaire en 1936. A nouveau des recherches pédologiques l'emmènent à Stockholm, à Iéna, à Halle, en Autriche, dans les pays Baltiques, en Finlande, en Espagne, France et Allemagne.

Il a été élu correspondant étranger de notre Compagnie en 1950. Membre de nombreuses sociétés savantes suisses et étrangères, Président de plusieures d'entre elles, membre de plusieurs Académies, Recteur de l'École polytechnique, puis président du Conseil de la même École, ses travaux, ses recherches et son enseignement lui ont valu de nombreuses récompenses nationales et internationales.

Ses travaux principaux, au nombre de 63 en 1950, portent sur l'activité ionique dans les dispersions colloïdales, sur l'effet de suspension, sur l'hydratation et le gonflement des ions, sur les propriétés colloïdales des celluloses, des lignines et des pectines et de leurs produits d'oxydation dans leur rapport avec les processus d'humification. Ses recherches dans le Parc National de la Suisse lui ont permis d'en décrire la zonalité climatique verticale. Il y a mis en évidence les relations du type génétique avec le micro-climat et les associations végétales. Dans la réaction d'inversion du sucre, fonction non linéaire de la température il a pu substituer une réaction monomoléculaire aux mesures thermométriques. Enfin on lui doit une carte des sols d'Europe à l'échelle du 1/25 000 000 où il a utilisé une nomenclature personnelle beaucoup plus précise que celles généralement utilisées.

Sur le plan humain, H. A. Pallman était connu pour son affabilité, qui lui a valu l'estime universelle du monde scientifique, plus particulièrement agronomique. Un grand nombre de savants étrangers étaient en rapport avec son laboratoire où il recevait des élèves du monde entier venus y apprendre les techniques et y faire leur thèse. Les étudiants français y étaient particulièrement bien accueillis. C'est donc la disparition d'un grand savant ami de la France que nous déplorons.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **Paul Lévy** rend compte à l'Académie de la séance du 13 novembre de l'**Accademia Nazionale dei Lincei**, au cours de laquelle un émouvant hommage a été rendu à la mémoire de l'illustre mathématicien français Jacques Hadamard. Il s'exprime ainsi :

Une conférence, rédigée par le Professeur F. Tricomi, a rappelé la vie et l'œuvre de notre regretté confrère, qui avait été élu membre de l'Académie romaine le 4 avril 1918; il en a été ainsi membre pendant 45 ans et 6 mois. L'état de santé du Professeur Tricomi ne lui ayant pas permis de lire lui-même cette conférence, elle a été lue par le Professeur Beniamino Segre, vice-président de l'Académie, qui présidait la séance. Avant cette

lecture, il avait parlé de ses relations personnelles avec Jacques Hadamard, et présenté à l'Académie les étrangers présents à la séance, le professeur japonais Kazuo Kondo, et les Français invités en souvenir de Jacques Hadamard : son petit-fils Francis Picard; le Professeur S. Mandelbrojt, qui représentait le Collège de France, où Hadamard a été Professeur de 1909 à 1937; moi-même, indépendamment de notre Académie, je représentais l'École Polytechnique, où il a été Professeur de 1912 à 1937. M. Segre a ensuite donné lecture des lettres par lesquelles deux de nos confrères, M. Lichnerowicz, qui est membre de l'Académie romaine et M. Fréchet exprimaient leurs regrets de ne pas pouvoir venir à Rome pour cette séance et leur admiration pour Hadamard.

Après la lecture de la conférence du Professeur Tricomi, et une conférence en anglais du Professeur Kondo, la séance de l'Académie romaine s'est déroulée normalement.

Il y a lieu de noter enfin l'amabilité de l'accueil fait à la délégation française par les membres de l'Académie romaine.

M. **René Lucas** (*) rend compte à l'Académie du **5e Congrès international d'Acoustique** qui s'est tenu à Liège du 7 au 14 septembre 1965. Il s'exprime en ces termes :

Le 5e Congrès international d'Acoustique s'est tenu cette année à Liège (Belgique), du 7 au 14 septembre 1965, dans le cadre vaste et grandiose du Palais des Congrès, situé sur les bords de la Meuse.

Les pouvoirs publics n'ont pas ménagé leurs efforts, à la fois par leur aide matérielle et sur le plan moral. La séance inaugurale s'est déroulée en présence de M. le Ministre de l'Éducation nationale de Belgique et des principales autorités universitaires et administratives.

Ce Congrès a rassemblé plus de 1000 participants actifs appartenant aux Instituts, Facultés, Établissements d'enseignement supérieur, Services d'État et Services de recherche privés. Trente-six nations étaient représentées; les participations les plus importantes étaient par ordre décroissant, celles de l'Allemagne, des États-Unis, de la Belgique, de la France, suivies immédiatement par l'Angleterre, la Hollande et l'U. R. S. S.

L'organisation du Congrès était en tout point remarquablement assurée par le Comité, présidé par le Professeur Frenkiel, titulaire de la Chaire d'Acoustique et d'Électroacoustique. Toutes les dispositions nécessaires avaient été prévues dans les moindres détails pour assurer un parfait fonctionnement des séances de travail, aussi bien que la détente et le confort de tous les participants.

Si l'on songe que pendant les sept jours de travail du Congrès, neuf sessions ont constamment fonctionné en parallèle, que chaque conférencier disposait de 20 mn et qu'une interruption de 5 mn entre chaque exposé

était ménagée pour permettre le mouvement des auditeurs d'une session à une autre, on peut admirer sans réserve la parfaite synchronisation qui sut être établie au milieu de la bonne humeur générale.

Les séances de travail se sont partagées en dix-sept conférences générales présentées par de hautes personnalités scientifiques et quatre cent cinquante-six conférences particulières subdivisées en douze groupes :

— Synthèse et analyse de la parole;
— Acoustique physiologique et psychologique;
— Acoustique moléculaire;
— Ultrasons;
— Acoustique sous-marine;
— Contrôle de bruit;
— Acoustique architecturale;
— Acoustique des salles;
— Électroacoustique;
— Acoustique physique;
— Vibrations mécaniques et acoustique aéronautique;
— Acoustique musicale.

La nécessité d'améliorer les conditions de vie (habitats, ateliers, voies publiques), et particulièrement les problèmes impérieux de lutte contre le bruit, ont été soulignés. D'un autre côté, le problème de l'Acoustique des salles et des meilleures conditions d'audition musicale, ont fait l'objet d'études approfondies.

Dans sa conférence plénière sur l'*Évaluation objective de l'acoustique des salles*, le Professeur V. Fourdouiev, Professeur d'Acoustique appliquée à l'institut de Recherches scientifiques sur le cinéma, à Moscou, a exposé les principes du système ambiophonique et la réalisation qui en a été faite lors de l'édification du nouveau Palais des Congrès à Moscou.

En Acoustique et ultra-acoustique physique, les principaux centres d'intérêt ont été partagés entre les effets acoustiques non linéaires, les mesures sous très hautes ou très basses températures (2 à 10 000°K) et l'étude des effets qui en résultent, les applications à la physique des états solide et liquide (constantes élastiques du deuxième et troisième ordres des cristaux, plasticité, temps de relaxation, etc.). De nombreuses communications sur les études ultra-sonores des électrolytes ont montré le développement important pris récemment par ces techniques et le vaste champ d'applications possible; la remarquable conférence générale du Professeur Yeager a clairement confirmé ce point.

Le domaine des hypersons a été aussi largement abordé surtout l'angle des interactions photon/phonons, électron/phonons et les phénomènes d'amplification ultra-sonore qui peuvent en résulter.

Un exposé théorique du Professeur-Dr I. Malacki, membre de l'Académie Polonaise des Sciences sur « Les champs conjugués électromagnétiques et

élastiques et leurs applications » mérite une mention spéciale, qui fait une étude générale des champs conjoints dans différents types de milieux, ainsi que la théorie des modes de couplage de ces champs entre eux et avec le champ de perturbations thermiques.

Enfin, il est intéressant de signaler, sortant un peu des subdivisions arbitrairement tracées ici, les très intéressants travaux du Professeur L. D. Rosenberg, de l'Institut d'Acoustique de l'Académie des Sciences de Moscou, sur *La formation et la visualisation des images ultra-sonores.*

Les ondes ultra-sonores remplacent ici les ondes lumineuses pour former une image de l'objet étudié. « L'image » acoustique obtenue est transformée en une image « visible » à l'oscillographe cathodique au moyen d'un récepteur acoustique électronique complexe (mosaïque de transducteurs).

L'auteur développe ensuite de nombreux détails techniques et illustre cette méthode d'applications médicales fort prometteuses (comme par exemple la visualisation de calculs rénaux) qui intéressa vivement l'auditoire.

(*) Séance du 8 novembre 1964.

M. **Georges Chaudron** rend compte à l'Académie du **15e Conseil de Chimie Solvay** qui s'est tenu à Bruxelles du 25 au 30 octobre 1965. Il s'exprime en ces termes :

Du 25 au 30 octobre 1965, s'est tenu à Bruxelles le 13e Conseil de Chimie de l'Institut international de Chimie Solvay. Le thème choisi était *La réactivité de la molécule organique photoexcitée* et, outre les membres invités belges, la réunion groupait, sous la Présidence du Professeur A. R. Ubbelohde, F. R. S., de l'Imperial College de Londres, une trentaine de spécialistes des divers aspects de cette question : quantomécaniciens, spectroscopiques, physicochimistes et chimistes s'intéressant aux transformations photochimiques des molécules organiques.

La délégation française, conduite par le Professeur G. Chaudron, Membre de l'Académie, Membre du Conseil Scientifique de l'Institut International de Chimie Solvay, comprenait le Professeur R. Daudel de la Faculté des Sciences de Paris, Mme M. Mousseron, Maître de Recherches au C. N. R. S. représentant la Faculté des Sciences de Montpellier, et plusieurs élèves du Professeur Ch. Dufraisse, Membre de l'Académie, excusé, les Professeurs J. Rigaudy, G. Rio et J. J. Basselier de la Faculté des Sciences de Paris.

Le Professeur Daudel présenta un rapport intitulé *Sur la théorie quantique de la réactivité chimique des états excités des molécules conjuguées* qui donna lieu à d'intéressantes discussions. Les autres membres français intervinrent dans les discussions, en particulier sur la photooxydation et les

réactions photosensibilisées, et une brève présentation de récents travaux français eu lieu dans la dernière journée, consacrée aux expérimentalistes.

Les discussions qui se déroulèrent en français et en anglais firent le point des principaux problèmes qui se posent actuellement dans ce domaine en très rapide expansion. Des remerciements furent adressés aux organisateurs belges et en particulier à MM. Solvay, continuateurs d'une généreuse tradition qui permet ces fructueuses rencontres entre personnalités scientifiques.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre libre à l'une des places créées par le décret du 14 juin 1965.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour	3e tour
Nombre de votants	67	68	68
	Nombre de suffrages.		
M. Maurice Letort	17	25	31
M. Pierre Jacquinot	16	21	27
M. René Wurmser	16	16	8
M. Henri Normant	9	3	
M. René Hazard	4	2	1
M. Guillaume Valette	2		
M. Jean-Albert Gautier	1		
M. Auguste Loubatières	1		
Bulletins blancs	1	1	1

Aucun candidat n'ayant obtenu la majorité absolue, il est procédé, conformément au règlement, au scrutin de ballotage entre les deux candidats qui n'en ont point deux autres supérieurs en suffrages, MM. Maurice Letort et Pierre Jacquinot. Le nombre des votants étant de 68, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.
M. Maurice Letort	35
M. Pierre Jacquinot	31
Bulletins blancs	2

M. MAURICE LETORT, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *D'après la topologie du tore à deux dimensions dans l'espace à trois, ergodicité des trajectoires sur le tore à trois dimensions dans l'espace à quatre, en l'absence de cycles.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**, Membre de l'Académie.

($\mathfrak{A}$) désignant un automorphisme réalisable continûment et appliqué au tore C^2 à deux dimensions dans l'espace à trois, si C_0^1, l'un des méridiens de C^2, est transformé en une courbe L telle que dans le cheminement de l'un à l'autre des points de longitude extrême de L, cette courbe coupe C_0^1 au moins trois fois de plus dans un sens que dans l'autre, il existe un continu H de type (1, 0) coupant tous les méridiens de C^2 et dont chaque point M_0 a pour transformé M_1 un point situé sur le même méridien. Énoncé analogue pour les parallèles.

La présente étude topologique sur le tore C^2, méridien du tore S^3 à trois dimensions dans l'espace cartésien U^4, est corrélative au problème des trajectoires intégrant un système

$$(1)\qquad \frac{dx}{dz} = F_1(x, y, z), \qquad \frac{dy}{dz} = F_2(x, y, z),$$

F_1 et F_2 ayant la période 1 en chacune des variables x, y, z.

$X(x, y)$ et $F(F_1, F_2)$ étant regardés comme deux vecteurs, le système s'écrit

$$\frac{dX}{dz} = F(z, X).$$

On suppose que, par tout point $M_0(X_0, z_0)$, il passe une trajectoire $T(M_0)$ et une seule :

$$X = f(z, M_0), \qquad \text{avec} \quad X_0 = f(z_0, M_0).$$

Le point $M(x, y, z)$ peut être représenté de deux façons : 1° par un point de S^3, x, y, z étant des angles mesurés par des arcs de la circonférence de longueur 1 : longitude première (z) sur S^3, définissant un tore méridien $C^2(z)$, longitude seconde (x) et latitude (y) définissant respectivement sur $C^2(z)$ un méridien $C^1(x)$, un parallèle $P^1(y)$; p, q, n étant trois entiers quelconques, tous les points $x+p$, $y+q$, $z+n$ ont le même point figuratif M sur S^3. Cette représentation est la plus importante du point de vue de l'interprétation physique ou mécanique des trajectoires. Elle pose le problème de leur ensemble d'accumulation pour $z \pm \infty$. Si la trajectoire $T(M_0)$ coupe le méridien $C^2(z_0)$ aux points $M_n(z_0+n, X_n)$, avec $X_n = f(z_0+n, M_0)$. (M_0, M_n) réalise continûment par $T(M_0)$ un automorphisme de $C^2(z_0)$.

Dans ce qui suit, nous prendrons uniformément $z_0 = 0$.

Le tore C^2 introduit dans le sommaire sera le tore méridien $C^2(0)$. Sur C^2, le méridien circulaire $C_0^1 = C^1(0)$ sera l'origine des longitudes x. La ligne L a sur C^2 une longitude minimale ξ_1 atteinte en un point de C_0^1 dont le parallèle deviendra $P^1(0)$, pris pour origine des latitudes y. Au point (0, 0) de C^2 correspond sur L le point (ξ_1, η_1). Sur L, $x_1 \geqq \xi_1$.

2° Le système numérique (x, y, z) est représenté par le point N de coordonnées x, y, z dans U^3. Pour les notations et précisions de détail relatives à cette figuration je renvoie à mes Notes de 1958-1959 ([1]), réunies en un fascicule sous le titre *Les équations différentielles périodiques* et désigné ci-après par E. D. P.

Cette représentation est extrêmement utile pour étudier la transformation (M_0, M_n) de C^2, et le comportement de $(X - X_0)/(z - z_0)$ pour $|z - z_0|\infty$, particulièrement pour celui de $(X_n - X_0)/n$, donc du vecteur $[(x_n - x_0)/n, (y_n - y_0)/n, 1]$ pour $|n|\infty$.

S^3 est dans U^3 intégralement représenté par le cube $K_0 [0 \leqq (x, y, z) \leqq 1]$, dont la base G_0 a pour sommets $A_0(0, 0)$, $B_0(1, 0)$, $D_0(1, 1)$, $C_0(0, 1)$. Nous supposons que L est décrit par M_1 quand M_0 parcourt C_0^1.

Soit $N_0(x_0, y_0)$ dans G_0, et dans U^3 soit $t(N_0)$ l'image de $T(M_0)$ issue de N_0. $t(N_0)$ coupe $z = 1$ au point N_1. Quand M_0 décrit G_0, N_1 décrit G_1 (*fig.* 1). Aux autres sommets de G_0 correspondent $A_1(\xi_1, \eta_1)$, $B_1(\xi_1 + 1, \eta_1)$, $D_1(\xi_1 + 1, \eta_1 + 1)$, $C_1(\xi_1, \eta_1 + 1)$.

Je dis que le phénomène d'ergodicité se réalise pour les intégrales de l'équation (1) si le vecteur N_0N_n/n tend pour $|n|$ infini vers une limite $(\vec{\nu}, 1)$ indépendante de N_0. Le vecteur $(X_n - X_0)/n$ tend vers $\vec{\nu}$. Alors quel que soit M_0 sur S^3 et N_0 dans U^3, le vecteur $N_0N/(z - z_0)$ tend vers $(\vec{\nu}, 1)$ pour $|z - z_0|\infty$.

Il peut se faire qu'il existe des cycles à systèmes de périodes (p, q, n) différents et même un ensemble infini de tels cycles. Dans ce cas, l'ergodicité est évidemment impossible. J'ai souvent présumé qu'en l'absence de cycles, l'ergodicité est la règle générale (E. D. L., p. 32) ([3]). Le théorème topologique énoncé dans le sommaire représente un grand progrès vers la confirmation de cette idée.

Aux côtés A_0B_0 ou λ_0 et C_0D_0 ou λ'_0, A_0C_0 ou μ_0 et B_0D_0 ou μ'_0 correspondent les lignes λ_1 et λ'_1, μ_1 et μ'_1 (figurant L); λ'_1 se déduit de λ_1 par la translation (0, 1) et μ'_1 de μ_1 par (1, 0); λ_1, μ_1 et toutes leurs translatées par $(p, q, 0)$ (p, q, entiers quelconques) sont deux à deux disjointes, sauf par leurs extrémités $(\xi_1 + p, \eta_1 + q, 1)$. C'est le principe (p) (E. D. P., p. 10, III, 1).

A λ_1, λ'_1, si nous imprimons toutes les translations $(p, 0, 0)$, nous obtenons deux lignes simples indéfinies Λ_1, Λ'_1 limitant une région V_1 contenant μ_1 et μ'_1, ces deux dernières lignes pouvant, à la condition de ne pas se couper, être étirées solidairement aussi loin qu'on veut vers les x infinis positifs

ou négatifs. Pareillement, les lignes Ω_1, Ω'_1 obtenues en opérant sur μ_1, μ'_1 les translations (o, q, o) limitent une région Θ_1, où se trouvent et peuvent être indéfiniment étirées vers les y infinis positifs ou négatifs les deux lignes λ_1, λ' (E. D. P., p. 14; *voir* p. 15-18 la formation de domaines G_1 de plus en plus complexes, mais entraînant l'existence de cycles, en infinité, et à systèmes de périodes tous différents).

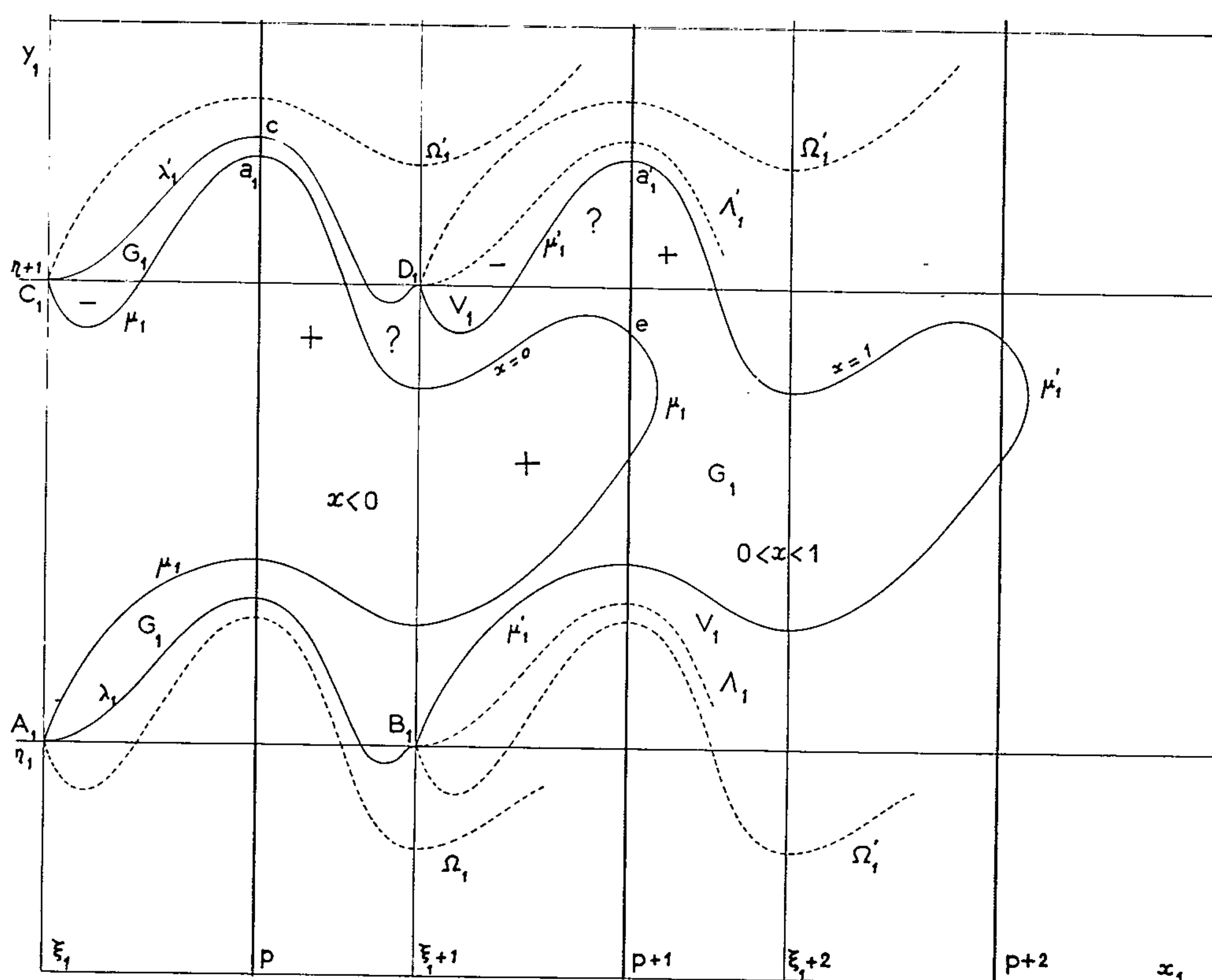


Fig. 1.

Quel que soit le nombre r de dimensions, un tore G_0 décrit par le point $M(u_1, u_1, u_{r-1})$ de période 1 en chaque u_1 est changé par automorphisme en $G_1(u_1^1, u_2^1, \ldots, u_{r-1}^1)$. Le méridien $\mu_0(x)$ $(u_1 = x)$ de G_0 devient $\mu_1(x)$ dans $G_1(x_1 = u_1^1)$; soient $m(x)$ et $M(x)$ les minimum et maximum de x_1 sur $\mu_1(x)$; $\mu_1(x+1) = \mu'_1(x)$ est $\mu_1(x)$ translaté par $(x, x+1)$. Imprimons à $\mu_1(x)$ et à $\mu'_1(x)$ toutes les translations $(0, p_2, \ldots, p_{r-1})$ (p_i entiers). Nous formons, dans l'espace U_{r-1}, une zone V_1 où la totalité de G_1 est représentée. Donc si $x < x' < x+1$, $m(x') > m(x)$, $M(x') < M(x) + 1$; $m(x')$ croît avec x', et continûment. Soit δ le minimum de $\delta(x) = M(x) - m(x)$ et $x' = \xi$ où il est atteint : $\delta(x) < \delta + 1$. Soit $p - 2 < m(\xi) < p - 1$. Si $\delta > 2$, donc $\delta = 2 + a$ $(a > 0)$ et si $p - 1 - a < m(x) \leqq p - 1$, $M(x) > p + 1$ et $\mu_1(x)$ est coupé par les trois plans $x = p-1, p, p+1$.

V_1 transforme la bande $V_0(0 \leqq y \leqq 1$, x quelconque $z = 0)$. Au segment $\mu_0^{x'}$ déterminé dans V_0 par l'abscisse constante x correspond μ_1^x dans V_1 [μ_0, μ'_0, μ_1, μ'_1 sont μ_0^0, μ_0^1, μ_1^0, μ_1^1).

$\xi_1 + m$ étant le maximum de la longitude sur L, notre hypothèse est que l'intervalle ξ_1, $\xi_1 + m$ contient au moins trois entiers, $p - 1$, p, $p + 1$. Il en sera évidemment toujours ainsi moyennant $m \geqq 3$. Soit e le premier point où μ_1 décrit à partir de C_1 coupe $x_1 = p + 1$; Rebroussant chemin, nous retrouvons pour la première fois $x_1 = p$ en un point a_1, correspondant à a_0 sur μ_0. Si a'_1, a'_0 se déduisent par (1, 0) de a_1, a_0, μ_1 parcouru de a'_1 vers D_1 rencontre $x_1 = p$ en un premier point c.

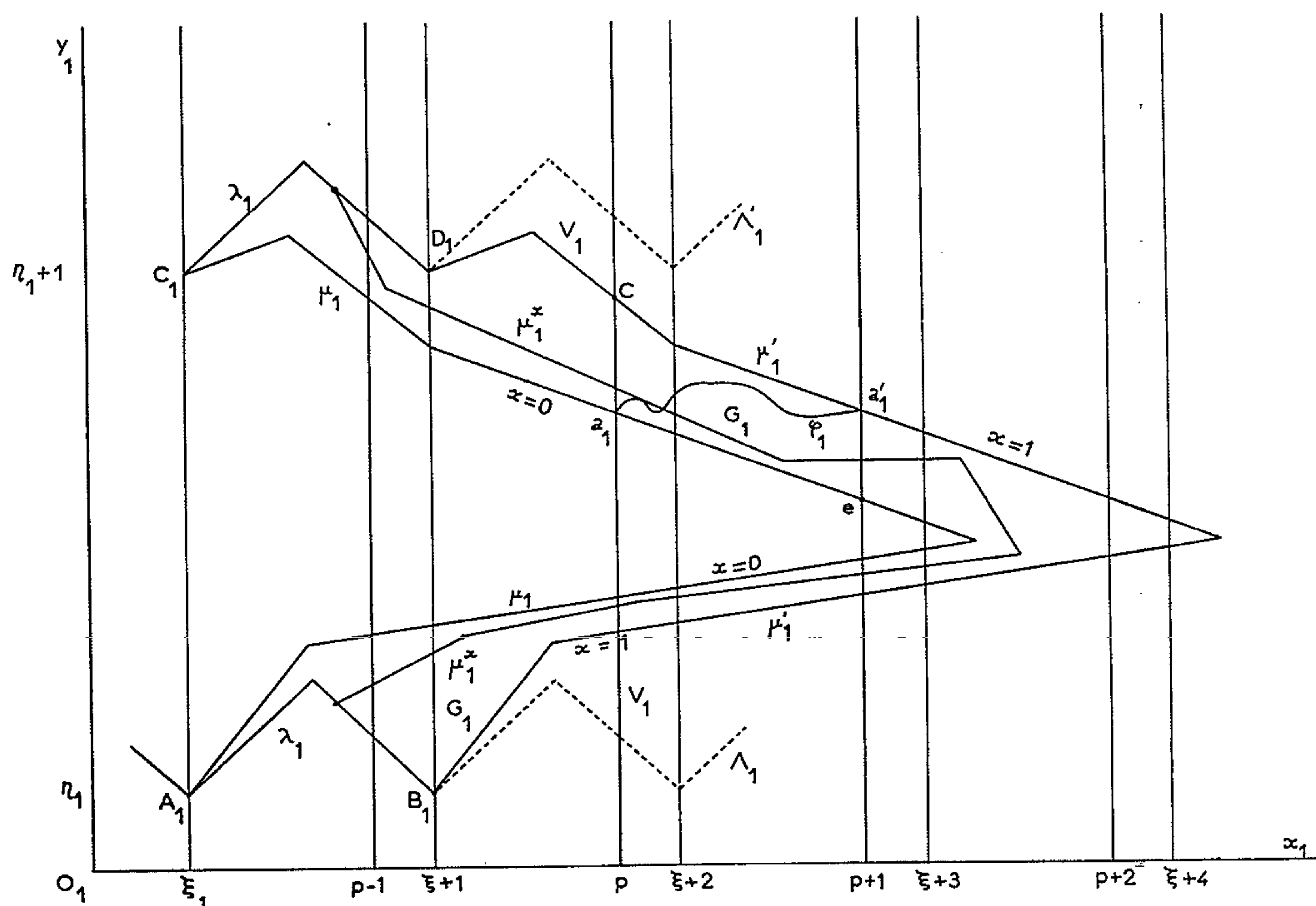


Fig. 2.

Posons $x_1 - x = d(x) = d$. C'est une fonction de période 1 en x. Sur $a_1 e$, $d > p$; sur $a'_1 c$, $d < p$. Aux deux points a_1, a'_1, $d = p$. Notre but est de prouver que la frontière entre les deux régions $d < p$ et $d > p$ relie a_1^1 et a'_1 par un *continu* φ_1, auquel correspond dans G_0 un *continu* φ_0 reliant a_0 et a'_0.

Sur la droite $x_1 = p$: $d < p$ ou $d > p$ selon que $x > 0$ ou $x < 0$. Sur $x_1 = p + 1$, mêmes conclusions selon que $x > 1$ ou $x < 1$. Dans les régions où à la fois $p < x_1 < p + 1$ et $0 < x < 1$, d étant compris entre $x_1 - 1$ et x_1, $d - p$ peut approcher -1 et $+1$ sans les atteindre. Sur la figure 2 nous signalons ces régions par un point d'interrogation, mais par les signes + et — celles où respectivement $d - p$ est constamment soit positif, soit négatif. Nous schématisons la représentation de λ_1 et de μ_1 en les réduisant à des lignes brisées.

L'ensemble $d = p$ contiendrait des points intérieurs s'il existait un intervalle de longitudes x telles que le transformé de $C^1(x)$ par l'automor-

phisme ($\mathfrak{A}$) possède tout un arc commun avec $C^1(x)$. Ce cas étrange n'introduit pas de véritables difficultés. Nous le négligeons. Les deux ensembles $d < p$ et $d > p$ auront la même frontière, où $d = p$.

Traitons d'abord le cas très simple où sur μ_1, x_1 (longitude de M_1 sur L) ne cesse pas de croître de ξ_1 à $\xi_1 = +m$, puis de décroître de $\xi_1 + m$ à ξ_1 quand le contour L se ferme (*fig.* 2).

D'après $d_1 < p$, sur le parcours $a'_1 c a_1$ et $d > p$ sur $a_1 e a'_1$, les deux ensembles disjoints $d < p$ et $d > p$ ont tous deux les points a_1 et a'_1 dans leur frontière, tandis que chacun relie continûment ces deux points. En vertu du théorème fondamental de la topologie plane ([2]), ces frontières (identiques dans le cas actuel à un ensemble φ_1) sont *continues* entre a_1 et a'_1 ; à φ_1 il correspond sur C^2 un continu H du type (1, 0) coupant tous les méridiens et jouissant de cette propriété : au point quelconque de longitude x situé sur H, il correspond par l'automorphisme ($\mathfrak{A}$) un point de longitude $x + p$, donc situé sur le même méridien que le premier point.

Γ étant un continu de C^2 et dont la représentation complète [invariante par toutes les translations h, k (entiers)] dans U^2 est un ensemble K, nous disons que Γ est ou contient *un coutinu de type* (p, q) si les conditions suivantes sont satisfaites.

Il existe sur K un point M(x, y) tel que, une fois extraits de U^2 tous les cercles d'un certain rayon η suffisamment petit et ayant pour centres les points $M_{h,k}$ ($x + h$, y, k), sauf M ($M_{0,0}$) et $M_{p,q}$, ce qui reste de K : 1° est continu entre M et $M_{p,q}$; 2° renferme un continu irréductible entre ces deux derniers points et ne contenant aucun autre couple de points congruents.

Faute de place l'étude du cas général sera présentée dans une nouvelle Note.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1072, 1096, 1923; 248, 1958, p. 28, 325, 497, 1253.

(2) *Un demi-siècle de Notes aux Académies*, p. 430 (Note de 1910), 434 (1911) et démonstration aux pages 440-442 (1950) avec les observations des pages 81 à 83.

(3) *Actes du symposium international Boscovitch*, 1961, p. 40.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

ALGÈBRE. — *Utilisation des groupes de cohomologie dans la théorie de la descente p-radicielle.* Note (*) de Mlle **Nicole Hallier**, présentée par M. René Garnier.

1. Constructions préliminaires. — Soient A un anneau de Krull de caractéristique p différente de O, K son corps des fractions, $D_1, \ldots, D_n$, n dérivations indépendantes de K telles que $D_i A$ soit contenu dans A, K'_i le sous-corps de K noyau de D_i, A'_i l'anneau $A \cap K'_i$, U'_i le groupe des unités de A'_i : si U est le groupe des unités de A, U'_i est égal à $U \cap A'_i$. Désignons par ε un élément tel que ε^2 soit nul, par L l'anneau de nombres duaux $K \oplus K\varepsilon$, par B l'anneau $A \oplus K\varepsilon$ et par M l'ensemble $U \oplus K\varepsilon$. Le groupe multiplicatif de L, soit L^*, est $K^* \oplus K\varepsilon$, tandis que celui de B, soit B^*, est $M = U \oplus K\varepsilon$.

Les n applications $\sigma_1, \ldots, \sigma_n$ de L dans L définies par :

$$\sigma_i(a + b\varepsilon) = a + (b + D_i a)\,\varepsilon$$

sont des automorphismes de L dans L. Leurs restrictions à B et M sont aussi des automorphismes de B et M. On a

$$\sigma_i\sigma_j(a + b\varepsilon) = a + [b + (D_i + D_j)\,a]\,\varepsilon.$$

Soit G le groupe engendré par les σ_i : alors, G est de la forme $(\mathbf{Z}/p\mathbf{Z})^n$.

Comme L^*/M est isomorphe à K^*/U, L^*/M est isomorphe à F(A), groupe des diviseurs principaux de A, d'où la suite exacte :

$$1 \to M \to L^* \to F(A) \to 0.$$

Notons M^G et $(L^*)^G$ les invariants de M et L^* par G; le groupe F(A) est invariant par G et nous avons la suite exacte :

$$\text{(A)} \qquad 1 \to M^G \to (L^*)^G \to F(A) \to H^1(G, M) \to H^1(G, L^*) \to H^1(G, F(A)) \to \ldots$$

2. Étude des différents termes de la suite exacte (A). — *a. Étude de* M^G. — L'élément $a + b\varepsilon$ de M est dans M^G si et seulement si il est invariant par les n automorphismes σ_i :

$$a + b\varepsilon \in M^G \iff a + b\varepsilon = a + (b + D_i a)\,\varepsilon \qquad (i = 1, \ldots, n),$$
$$a + b\varepsilon \in M^G \iff a \in U'_1 \cap U'_2 \cap \ldots \cap U'_n = U'.$$

Les invariants par G de M sont donc les éléments de $U' \oplus K\varepsilon$.

b. Étude de $(L^*)^G$. — Un raisonnement analogue au précédent montre que les invariants par G de L^* sont les éléments de $K' \oplus K\varepsilon$, où K' désigne le corps $K'_1 \cap K'_2 \ldots \cap K'_n$.

c. Étude de $H^1(G, M)$. — Un 1-cocycle f est une application de G dans M telle que :

$$(1) \qquad f(st) = s(f(t))\,f(s), \quad \forall s, t \in G,$$

Pour déterminer f, il suffit de connaître les images $f(\sigma_i)$ lorsque i varie de 1 à n,

$$f(\sigma_i) = \alpha_i + \beta_i \varepsilon.$$

La relation (1) appliquée à σ_i^{p+1} montre que α_i est égal à 1 car σ_i^p est l'identité.

Pour que f soit un 1-cobord, il faut et il suffit qu'il existe un élément $b = \lambda + \mu\varepsilon$ de M tel que :

$$f(s) = s(b)\, b^{-1}, \quad \forall s \in G;$$

$$f(\sigma_i) = 1 + \varepsilon \frac{D_i \lambda}{\lambda}.$$

Soit $\mathcal{D}_1$ le sous-groupe additif de K^n constitué par les dérivées logarithmiques d'unités [c'est-à-dire l'ensemble des $(D_i\lambda/\lambda)_{i=1,\ldots,n}$ lorsque λ décrit U].

Nous venons de démontrer que le groupe $H^1(G, M)$ est isomorphe à $K^n/\mathcal{D}_1$.

d. Étude de $H^1(G, L^\star)$. — Soit $\mathcal{D}_0$ le sous-groupe additif de K^n constitué par les dérivées logarithmiques d'éléments de $K^\star$ [c'est-à-dire l'ensemble des $(D_i\lambda/\lambda)_{i=1,\ldots,n}$ lorsque λ décrit $K^\star$]. Un raisonnement analogue au précédent montre que $H^1(G, L^\star)$ est isomorphe à $K^n/\mathcal{D}_0$.

e. Étude de $H^1(G, F(A))$. — Comme G opère trivialement sur F(A), $H^1(G, F(A))$ est l'ensemble des homomorphismes f de G dans F(A). Pour déterminer f, il suffit de connaître les images $f(\sigma_i)$ lorsque i varie de 1 à n. Soit x_i un élément de $K^\star$ tel que le diviseur principal (x_i) engendré par x_i soit $f(\sigma_i)$. Comme σ_i^p est l'identité, le diviseur (x_i^p) est le diviseur unité. Cela signifie que x_i^p est une unité, c'est-à-dire que $v(x_i)$ est nulle pour toute valuation discrète v de l'anneau A : nous en déduisons que x_i est une unité et (x_i) est le diviseur unité. L'homomorphisme f envoie tout automorphisme σ_i sur le diviseur unité donc le groupe $H^1(G, F(A))$ se réduit à son élément neutre.

Nous avons finalement la suite exacte :

$$\text{(B)} \qquad 1 \to M^G \to (L^\star)^G \to F(A) \to \frac{K^n}{\mathcal{D}_1} \to \frac{K^n}{\mathcal{D}_0} \to 0.$$

3. Lien avec la théorie de la descente p-radicielle. — Soit A' l'anneau $A'_1 \cap A'_2 \cap \ldots \cap A'_n$. Considérons la suite exacte :

$$1 \to M^G \to (L^\star)^G \to F(A') \to 0.$$

Utilisant la suite exacte (B), nous obtenons la nouvelle suite exacte :

$$\text{(C)} \qquad 0 \to F(A') \to F(A) \to \frac{K^n}{\mathcal{D}_1} \to \frac{K^n}{\mathcal{D}_0} \to 0.$$

Soient D(A) et D(A′) les groupes des diviseurs de A et A′, C(A) et C(A′) les groupes des diviseurs de A et A′. Comme A est entier sur A′, l'homomorphisme j de D(A′) dans D(A) ([1]) permet de définir un homomorphisme canonique $\bar{j}$ de C(A′) dans C(A) dont le noyau est $[j^{-1}(F(A))/F(A')]$.

La suite exacte (C) permet de définir un homomorphisme Φ de $j^{-1}(F(A))$ dans $\mathcal{D}_0/\mathcal{D}_1$ dont le noyau est F(A′) d'où un monomorphisme $\bar{\Phi}$ de $\ker \bar{j}$ dans $\mathcal{D}_0/\mathcal{D}_1$: ce résultat généralise le théorème 2 du paragraphe 3 de ([1]).

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) P. Samuel, *Classes de diviseurs et dérivées logarithmiques*. *Topology*, 3, p. 81-96, Pergamon Press.

(*École Normale Supérieure,*
48, *boulevard Jourdan, Paris,* 14e.)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Ensemble d'éléments définis dans les adèles comme limite de certaines suites de rationnels.* Note (*) de Mme **Annette Decomps-Guilloux**, présentée par M. Paul Montel.

I désigne un sous-ensemble fini de P, ensemble de toutes les valuations distinctes de Q, et V_I le sous-anneau correspondant de l'adèle V_Q; on appelle Z [I] l'anneau des rationnels n'ayant en dénominateur que des facteurs p appartenant à $I^- = I - \{o\}$ (o désigne la valuation ordinaire et p la valuation p-adique avec $|p|_p = p^{-1}$). Le but de cette Note est de définir un ensemble d'éléments α_I. Il faut distinguer le cas où $o \notin I$ et le cas où $o \in I$.

Définition 1 (o n'appartient pas à I). — Un élément $\omega \in V_I$ est un élément de α_I s'il peut être obtenu comme la limite :

$$\omega = \lim_{n=\infty} \frac{u_{n+1}}{u_n},$$

où $u_1, \ldots, u_n, \ldots$ est une suite d'éléments de Z[I] déterminée par :

— la donnée de u_0 et u_1, avec

$$1 < |u_0|_p < |u_1|_p, \quad \forall p \in I;$$

— la condition (C) $-1/2 \leqq u_n < 1/2$, $\forall n \geqq 0$;

— les relations (R_1) :

$$\left| \frac{u_{n+1}^2}{u_n} - u_{n+2} \right|_p \leqq 1, \quad \forall p \in I.$$

Définition 2 (o appartient à I). — Un élément $\omega \in V_I$ est un élément de α_I s'il peut être obtenu comme la limite

$$\omega = \lim_{n=\infty} \frac{u_{n+1}}{u_n}$$

d'une suite d'éléments de Z[I] déterminée par :

— la donnée de u_0 et de u_1 satisfaisant aux conditions :

$$1 < |u_0|_p < |u_1|_p, \quad \forall p \in I^-,$$

$$u_1 > u_0 + \sqrt{2 u_0} \quad \text{et} \quad u_0 > 0;$$

— et les relations (R_2) :

$$\left| \frac{u_{n+1}^2}{u_n} - u_{n+2} \right|_p \leqq 1, \quad \forall p \in I^- \quad \text{et} \quad -\frac{1}{2} \leqq \frac{u_{n+1}^2}{u_n} - u_{n+2} < \frac{1}{2}.$$

On montre successivement les points suivants :

a. La donnée de u_0 et de u_1 satisfaisant aux conditions initiales et, dans le premier cas, la condition (C) et les relations (R_1), dans le second cas, les relations (R_2) déterminent effectivement une suite d'éléments u_n de Z[I].

On utilise pour cette démonstration la décomposition d'Artin qui s'écrit pour un élément θ de V_I :

$$\theta = E_I(\theta)\, e_I + \varepsilon_I(\theta) \quad (^1),$$

où $E_I(\theta)$ appartient à $Z[I]$, e_I représente l'élément unité de V_I, et $\varepsilon_I(\theta)$ vérifie l'inégalité $|\varepsilon_I(\theta)|_p \leq 1$, $\forall p \in I$, avec la condition

$$-\frac{1}{2} \leq E_I(\theta) < \frac{1}{2} \quad \text{si} \quad 0 \notin I,$$

$$-\frac{1}{2} \leq \varepsilon_0(\theta) < \frac{1}{2} \quad \text{si} \quad 0 \in I.$$

Les relations (R_1) et la condition (C), si o n'appartient pas à I, les relations (R_2), si o appartient à I entraînent l'égalité :

$$u_{n+2} = E\left(\frac{u_{n+1}^2}{u_n}\right).$$

Chaque suite étant déterminée par la donnée de u_0 et de u_1, l'ensemble des suites est dénombrable.

b. Les suites $|u_n|_p$ sont croissantes $\forall p \in I$ si o n'appartient pas à I, les suites $|u_n|_p$ sont croissantes $\forall p \in I^-$ et la suite $\{u_n\}$ est croissante si o appartient à I.

c. La suite $\omega_n = u_{n+1}/u_n$ converge dans V_I vers un élément ω tel que

$$|\omega|_p > 1, \quad \forall p \in I \quad \text{si} \quad 0 \notin I,$$
$$|\omega|_p > 1, \quad \forall p \in I^- \quad \text{et} \quad \omega > 1 \quad \text{si} \quad 0 \in I.$$

d. La suite u_n/ω^n converge vers un élément $\lambda \in V_I$.

Dans le cas où $I = \{0\}$, on retrouve les éléments introduits par M. Pisot dans (2).

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) E. Artin, *Algebric numbers and algebric functions*, Princeton, 1951.
(2) Ch. Pisot, *Ann. Sc. Sup. Pisa*, 2e série, 7, 1938.

(94, *rue Kléber, Montreuil, Seine.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Pseudo-noyaux de Poisson et opérateurs pseudo-différentiels sur une variété à bord.* Note (*) de M. **Louis Boutet de Monvel**, présentée par M. Paul Lévy.

1. Pseudo-noyaux de Poisson sur une variété a bord. — Nous prenons les notations usuelles pour les espaces de distributions [*cf.*, par exemple, (¹)].

Pour la définition et les propriétés des opérateurs pseudo-différentiels, nous renvoyons à [(²) et (³)].

Définition 1.1. — $\overline{\Omega}$ *désigne le demi-espace* $x_n \geq 0$ *dans* R^n. $\sigma = R^{n-1}$ *désigne son bord, et* Ω *son intérieur.*

Un point $x \in \overline{\Omega}$ *sera repéré par le couple* (x', x_n) *de sa projection sur* σ *et de sa dernière coordonnée.*

Un pseudo-noyau de Poisson sur $\overline{\Omega}$ *est un opérateur linéaire continu* $K : C_0^\infty(\sigma) - C^\infty(\overline{\Omega})$ *tel que :*

(1.1) K *se prolonge continûment* $(\mathcal{E}'_0) \to C^\infty(\Omega)$;

(1.2) *il existe une suite* $s_0 > s_1 > \ldots > s_i \to -\infty$ *de nombres réels tels que pour toute* $f \in C_0^\infty(\sigma)$ *et toute* $g \in C^\infty(\sigma)$ *réelle et vérifiant* $dg \neq 0$ *sur* supp f, *on ait, quand* $\lambda \to +\infty$, *le développement asymptotique*

$$K(f, g; \lambda) = e^{-2i\pi\lambda g.x'} K(f e^{2i\pi\lambda g})\left(x', \frac{x_n}{\lambda}\right) \sim \sum k_i(f, g)\,\lambda^{s_i};$$

(1.3) *le reste* $\lambda^{-s_N+p} x_n^p \left[K(f, g; \lambda) - \sum_0^{N-1} k_i(f, g)\,\lambda^{s_i} \right]$ *parcourt un borné de* $C^\infty(\overline{\Omega})$ *quand* $\lambda \geq 1$ *et quand* g *parcourt un compact de* $C^\infty(\sigma)$ *composé de fonctions réelles, de façon que* $dg \neq 0$ *sur* supp f.

Invariance par difféomorphisme de la définition 1.1.

Proposition 1.2. — *Soit* $\alpha = (\alpha', \alpha_n)$ *un difféomorphisme* C^∞ *de* $\overline{\Omega}$ *sur* $\overline{\Omega}$. *Soit* K *un pseudo-noyau de Poisson sur* $\overline{\Omega}$ *et soit* K′ *l'image de* K *par* α^{-1},

$$(1.4)\qquad K'u(x) = Ku^\alpha(\alpha.x), \qquad \text{avec} \quad u^\alpha(x') = u(\alpha^{-1}(x', 0));$$

K′ *est un pseudo-noyau de Poisson.*

Ceci justifie la définition suivante :

Définition 1.1 *bis*. — *Soit* $\overline{\Omega}$ *une variété à bord* C^∞, σ *son bord, et* Ω *son intérieur. Un opérateur linéaire continu*

$$K : \quad C_0^\infty(\sigma) \to C^\infty(\overline{\Omega})$$

est un pseudo-noyau de Poisson sur $\overline{\Omega}$ *si*

(i) K *se prolonge continûment* $\mathcal{E}'_0(\sigma) \to C^\infty(\Omega)$;

(ii) *Pour toute sous-variété à bord ouverte* $\overline{\Omega}'$ *de* $\overline{\Omega}$, *de bord* $\sigma' \subset \sigma$, *isomorphe à* $\overline{R}^n_+$, *l'opérateur*

$$K_{\Omega'} : C_0^\infty(\sigma') \to C^\infty(\overline{\Omega}') \qquad \textit{défini par} \quad K_{\Omega'}(u) = K(u) \mid \Omega'$$

est un pseudo-noyau de Poisson.

On suppose désormais $\overline{\Omega} = \overline{R}^n_+$, $\sigma = R^{n-1}$.

(Les théorèmes et propositions 1.6, 1.7, 1.8 et 1.9 sont quand même vrais pour une variété à bord quelconque.)

Soit K un pseudo-noyau de Poisson sur $\overline{\Omega}$, et $f \in C_0^\infty(\sigma)$. On pose

$$(1.5) \qquad k_f(x, \xi') = K(f, e^{2i\pi\langle x', \xi'\rangle}, 1);$$

c'est une fonction C^∞ sur $\overline{\Omega} \times R^{n-1}$, à décroissance rapide en ξ' pour $x_n > 0$ fixé;

$$(1.6) \qquad k_{f,j}(x, \xi') = k_j(f, e^{2i\pi\langle x', \xi'\rangle}) \qquad \text{pour} \quad \xi' \neq 0.$$

La définition 1.1 entraîne

$$(1.7) \qquad k_f\left(x', \frac{x_n}{\lambda}, \lambda\xi'\right) \sim \sum_i k_{f,i}(x, \xi')\,\lambda^{s_i} \qquad \text{quand} \quad \lambda \to +\infty;$$

$$(1.8) \qquad k_{f,i}\left(x', \frac{x_n}{\lambda}, \lambda\xi'\right) = \lambda^{s_i} k_{f,i}(x, \xi') \qquad \text{pour} \quad \lambda > 0;$$

(1.9) $k_{f,i}$ est C^∞ sur $\overline{\Omega} \times (R^{n-1} - \{0\})$, à décroissance rapide en ξ_n pour $x_n > 0$ fixé;

$$(1.10) \qquad x_n^p D_x^\alpha D_{\xi'}^\beta \left[k_f(x, \xi') - \sum_0^{N-1} k_{f,i}(x, \xi') \right] = O(|\xi'|^{s_N - p + \alpha_n - |\beta|}).$$

Enfin, par linéarité et continuité de K,

$$(1.11) \qquad K(fu)(x) = \int e^{2i\pi\langle x', \xi'\rangle} k_f(x, \xi')\,\hat{u}(\xi')\,d\xi',$$

$\hat{u}(\xi')$ désignant la transformée de Fourier de u.

Réciproquement, soit $k(x, \xi')$ [resp. et $k_i(x, \xi')$] une fonction C^∞ sur $\overline{\Omega} \times R^{n-1}$ (resp. $\overline{\Omega} \times (R^n - \{0\})$, vérifiant (1.7), (1.8), (1.9), (1.10); et soit K l'opérateur défini au moyen de k par (1.11).

Théorème 1.3. — K *est un pseudo-noyau de Poisson, et*

$$(1.12) \qquad K(f, g; \lambda) \sim \sum_{\alpha, j} \frac{1}{\alpha!} D_{x'}^\alpha (f e^{2i\pi\lambda h_{x'}})\, k_j^{(\alpha)}(x, \xi'_{x'})\,\lambda^{s_j - |\alpha|}.$$

On a posé

$$\xi'_{x'} = \operatorname{grad} g(x'),$$
$$h_{x'}(y') = g(y') - g(x') - \langle y' - x', \xi'_{x'}\rangle,$$
$$D_{x'}^\alpha = \frac{1}{(2i\pi)^{|\alpha|}} \frac{\partial^{|\alpha|}}{\partial x_1^{\alpha_1} \ldots \partial x_{n-1}^{\alpha_{n-1}}},$$
$$k_i^{(\alpha)} = \frac{\partial^{|\alpha|}}{\partial \xi_1^{\alpha_1} \ldots \partial \xi_{n-1}^{\alpha_{n-1}}}.$$

Ce théorème justifie la définition suivante :

DÉFINITION 1.4. — *Soit* K *un pseudo-noyau de Poisson sur* $\overline{\Omega} = \overline{\mathrm{R}}^n_-$.

On appelle symbole de K *la série* $\sum k_i(x, \xi')$ *de fonctions vérifiant* (1.8), (1.9) *définie par*

$$\sum k_i(x, \xi') = \sum k_{f,i}(x, \xi')$$

au voisinage de x_0 *si* $f \in \mathrm{C}_0^\infty(\sigma)$ *et* $f = 1$ *au voisinage de* x'_0 [il convient de regrouper les termes de même degré dans la suite $k_i(x, \xi')$].

On a :

PROPOSITION 1.5. — *Pour toute suite* $k_i(x, \xi')$ *de fonctions vérifiant* (1.8), (1.9) *et dont le degré* s_i *tend vers* $-\infty$, *il existe un pseudo-noyau de Poisson* K *de symbole* $\sum k_i(x, \xi')$.

Deux tels opérateurs diffèrent par un opérateur régularisant [c'est-à-dire qui se prolonge continûment $\mathcal{D}'_0(\sigma) \to \mathrm{C}^\infty(\overline{\Omega})$].

Propriétés des pseudo-noyaux de Poisson. — On démontre :

THÉORÈME 1.6. — *Si* K *est un pseudo-noyau de Poisson sur* $\overline{\Omega}$, *il se prolonge pour tout s en un opérateur continu*

$$\mathrm{H}^s_{\mathrm{comp}}(\sigma) \to \mathrm{H}^{s-s_0-\frac{1}{2}}_{\mathrm{loc}}(\overline{\Omega})$$

(s_0 désigne le degré du premier terme k_0 du symbole de K; $\mathrm{H}^s_{\mathrm{comp}}(\sigma)$ désigne l'espace des $\varphi \in \mathrm{H}^s(\sigma)$, à support compact, muni de la topologie limite inductive évidente).

En outre, les propriétés suivantes résultent immédiatement de la définition 1.1 et de (2), et du théorème 1.3 :

PROPOSITION 1.7. — *Si* K *est un pseudo-noyau de Poisson sur* $\overline{\Omega}$, *de symbole* $\sum k_i(x, \xi')$, *l'opérateur* $\mathrm{Q} = \mathrm{Tr}_\sigma \circ \mathrm{K}$ [défini par $\mathrm{Q}u(x') = \mathrm{K}u(x', 0)$] *est un opérateur pseudo-différentiel sur* σ, *de symbole*

$$\sum q_i(x', \xi') = \sum \mathrm{Tr}_\sigma k_i(x', \xi') = \sum k_i(x', 0, \xi').$$

PROPOSITION 1.8. — *Si* Q *est un opérateur pseudo-différentiel sur* σ, *de symbole* $\sum q_j(x', \xi')$; *si* $f \in \mathrm{C}_0^\infty(\sigma)$; *et si* K *est un pseudo-noyau de Poisson sur* $\overline{\Omega}$, *de symbole* $\sum k_i(x, \xi')$, $\mathrm{K}' = \mathrm{K}f\mathrm{Q}$ [défini par $\mathrm{K}'u = \mathrm{K}(f\mathrm{Q}(u))$] *est un pseudo-noyau de Poisson, de symbole*

$$\sum k'_l(x', \xi') = \sum_{\alpha, i, j} \frac{1}{\alpha!} k_i^{\alpha}(x, \xi')\, \mathrm{D}^{\alpha}_{x'}(f q_j(x', \xi')).$$

PROPOSITION 1.9. — *Si* K *est un pseudo-noyau de Poisson sur* $\overline{\Omega}$, *de symbole* $\sum k_i(x, \xi')$, $K' = (\partial/\partial x_n)^p \circ K$ *est un pseudo-noyau de Poisson sur* $\overline{\Omega}$, *de symbole*

$$\sum k'_i(x, \xi') = \sum \frac{\partial^p}{\partial x_n^p} k_i(x, \xi').$$

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) L. HÖRMANDER, *Linear Partial differential operators*, Springer-Verlag.

(2) L. HÖRMANDER, *Pseudo-differential operators* (à paraître dans *Comm. Pure Appl. Math.*).

(3) J. J. KOHN et L. NIRENBERG, *On the algebra of pseudo-differential operators* (*Comm. Pure Appl. Math.*, 1965).

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Ensembles de multiplicité aléatoires*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Kahane** et **Benoit Mandelbrot**, présentée par M. Paul Lévy.

Soit une série trigonométrique qui converge vers zéro, en dehors d'un ensemble E. Cantor a posé le problème de savoir si cette série doit nécessairement converger vers zéro sur E. Si la réponse est affirmative, E est dit ensemble d'unicité; sinon, E est dit ensemble de multiplicité [(6), chap. IX ou (2), chap. V]. La théorie cantorienne des ensembles est née de l'étude de ce difficile problème. Le but de la présente Note est de donner un nouvel exemple d'ensemble de multiplicité aléatoire, qui joue un grand rôle dans certains modèles de la physique statistique (3).

Dans la suite, E désigne toujours un ensemble fermé sur la droite.

On dit que E est un « ensemble de multiplicité au sens restreint », ou ensemble du type M_0, s'il porte une mesure $d\mu$ dont la transformée de Fourier $\hat{\mu}(y) = \int e^{+iyx}\, d\mu(x)$ tend vers zéro à l'infini. On dit que E est du type $M_\beta (0 \leq \beta \leq 1/2)$ s'il porte une mesure $d\mu$ telle que $\hat{\mu}(y) = o(|y|^{-\beta})$ quand $x \to \infty$. La borne supérieure des α tels que E soit du type $M_{\alpha/2}$ a été appelée la dimension de Fourier de E. La dimension de Fourier est toujours inférieure, au sens large, à la dimension de Hausdorff (= dimension capacitaire) dès que $\text{mes}\, E = 0$.

Par une construction assez difficile [(3), *voir* aussi (2), chap. VIII], Salem a démontré que, pour chaque $\alpha \in]0, 1[$, il existe un ensemble E dont la dimension de Hausdorff et la dimension de Fourier sont toutes deux égales à α. La méthode de Salem consiste à construire un certain ensemble aléatoire $E(\omega)$ ($\omega \in$ champ de probabilité Ω) et à montrer que, presque sûrement, $E(\omega)$ a la propriété voulue. Nous allons montrer qu'il suffit de prendre pour $E(\omega)$ la fermeture de l'ensemble des valeurs prises par un processus stable de Paul Lévy, positif et d'indice α.

Rappelons qu'un processus positif à accroissements indépendants est une application $X : [0, \infty[\times \Omega \to [0, \infty[$, telle que, pour presque tout ω, $X(t, \omega)$ soit une fonction croissante de t, continue à droite, que $X(0, \omega) = 0$ pour tout ω et que, pour $0 \leq t_1 \leq t_2 \leq \ldots \leq t_n$, les variables aléatoires $X(t_{j+1}) - X(t_j)$ $(j = 1, 2, \ldots, n-1)$ soient indépendantes. A un tel processus correspond une « mesure de Lévy » $d\sigma$, positive, portée par $]0, \infty[$, telle que $\int_0^\infty u\, d\sigma(u) < \infty$, et réciproquement, à toute mesure de Lévy vérifiant ces conditions correspond un tel processus, de telle façon qu'on ait

$$\mathcal{E}\left(e^{i(y_1 X_1 + y_2(X_2 - X_1) + \ldots + y_n(X_n - X_{n-1}))}\right) = e^{-(t_1\psi_1 + (t_2 - t_1)\psi_2 + \ldots + (t_n - t_{n-1})\psi_n)} \tag{1}$$

pour toute suite croissante $t_1, t_2, \ldots, t_n$ et toute suite réelle $y_1, y_2, \ldots, y_n$; on a noté $X_j = X(t_j)$, $\psi_j = \psi(y_j)$, et

$$\psi(y) = \int_0^\infty (1 - e^{iuy})\, d\sigma(u).$$

Les processus stables d'indice α correspondent à $d\sigma(u)/du = ku^{-1-\alpha}$, donc $\psi(y) = cy^\alpha$ [$c = c(\alpha)$ complexe, $0 < \alpha < 1$].

De façon générale, X étant un processus positif à accroissements indépendants, on notera $E_0 = E_0(\omega)$ l'ensemble des valeurs prises par $X(t)$ sur $[0, 1]$ et E sa fermeture,

$$\mu(x) = \mu(x, \omega) = \sup\{t \mid X(t) \leq x\} \qquad \text{et} \qquad h(y) = \inf_{z \geq y} |\psi(z)|.$$

La mesure $d\mu$ est portée par E. Dans le cas d'un processus stable d'indice α, on sait que la dimension de Hausdorff de E est presque sûrement α [([1]), p. 267].

THÉORÈME. — *P. s.* $\hat{\mu}(y) = o(\sqrt{\log|y|/h(|y|)})$ $(|y| \to \infty)$.

COROLLAIRE. — *Pour un processus stable d'indice* α, *p. s. la dimension de Fourier de* E *est* α.

Démonstration. — Elle s'inspire de ([5]). On écrit

$$\hat{\mu}(y) = \int_0^1 e^{iyX(\theta)}\, d\theta,$$

$$|\hat{\mu}(y)|^{2p} = \int_0^1 \ldots \int_0^1 e^{iy(X(\theta_1)+X(\theta_2)+\ldots+X(\theta_p)-X(\theta'_1)-X(\theta'_2)-\ldots-X(\theta'_p))}\, d\theta_1\, d\theta_2 \ldots d\theta_p\, d\theta'_1\, d\theta'_2 \ldots d\theta'_p$$

$$= (p!)^2 \int_{0 \leq \theta_1 \leq \theta_2 \leq \ldots \leq \theta_p \leq 1} \int_{0 \leq \theta'_1 \leq \theta'_2 \leq \ldots \leq \theta'_p \leq 1} \ldots$$

$$= (p!)^2 \sum_{\{\varepsilon_j\}} \int_{0 \leq t_1 \leq t_2 \leq \ldots \leq t_{2p} \leq 1} e^{iy(\varepsilon_1 X(t_1)+\varepsilon_2 X(t_2)+\ldots+\varepsilon_{2p} X(t_{2p}))}\, dt_1\, dt_2 \ldots dt_{2p},$$

la somme étant prise pour tous les systèmes de valeurs $\varepsilon_j = \pm 1$ $(j = 1, 2, \ldots, 2p)$ tels que $\sum_1^{2p} \varepsilon_j = 0$. Appliquons (1) avec $n = 2p$, en posant $y_{2p} = \varepsilon_{2p} y$, $y_{2p-1} = (\varepsilon_{2p} + \varepsilon_{2p-1})\, y$, $\ldots$, $y_1 = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots + \varepsilon_{2p})\, y = 0$:

$$\mathcal{E}(|\hat{\mu}(y)|^{2p}) = (p!)^2 \sum_{\{\varepsilon_j\}} \int_{0 \leq t_1 \leq t_2 \leq \ldots \leq t_{2p} \leq 1} e^{-(t_1\psi_1 + (t_2 - t_1)\psi_2 + \ldots + (t_{2p} - t_{2p-1})\psi_n)}\, dt_1\, dt_2 \ldots dt_p.$$

Si j est pair, $|\psi_j| \geq h(y)$, et dans tous les cas $\mathcal{R}\psi_j \geq 0$. Quels que soient $\{\varepsilon_j\}$, $t_1, t_3, \ldots, t_{2p-1}$, l'intégrale par rapport aux indices pairs est majorée en module par $2^p (h(y))^{-p}$; quel que soit $\{\varepsilon_j\}$, l'intégrale est majorée en module par $2^p (h(y)^{-p} (p!)^{-1})$. Donc

$$\mathcal{E}(|\hat{\mu}(y)|^{2p}) \leq \frac{(2p)!\, 2^p}{p!\, (h(y))^p}.$$

Soit $\{y_n\}$ une suite réelle croissante, contenant tous les multiples de $2^{-\nu}$ pour $n > n(\nu)$ assez grand, et telle que $\sum_1^\infty y_n^{-2} < \infty$. Posons $p_n = [\log y_n]$. On a

$$\mathcal{E}\left(\sum_{n_0}^{\infty} y_n^{-2} \frac{|\hat{\mu}(y_n)|^{2p_n}\, p_n!\, (h(y_n))^{p_n}}{(2p_n)!\, 2^{p_n}}\right) < \infty,$$

donc p. s.

$$\hat{\mu}(y_n) = o\left(\left(\frac{(2p_n)!\, y_n^2}{p_n!} \right)^{\frac{1}{2p_n}} \left(\frac{2}{h(y_n)} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (n \to \infty), \qquad \text{soit} \quad \hat{\mu}(y_n) = o\left(\sqrt{\frac{\log y_n}{h(y_n)}} \right).$$

Comme $d\mu$ est à support compact, cela équivaut à l'énoncé du théorème.

Il serait intéressant de savoir à quelle condition E est p. s. un ensemble rationnellement indépendant. Cette condition n'est certainement pas compatible avec $y^\varepsilon = o((h(y)))$ $(\varepsilon > 0, y \to \infty)$, car alors, pour p assez grand, $E + E + \ldots + E$ (p fois) contient un intervalle. Si elle est compatible avec $\log y = o(h(y))$, on obtient ainsi de nouveaux ensembles de multiplicité rationnellement indépendants [de tels ensembles ont été mis en évidence par Rudin, en utilisant des ensembles aléatoires de Salem ([4]); *cf.* aussi ([2]), chap. VIII].

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) R. M. BLUMENTHAL et R. K. GETOOR, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 95, 1960, p. 263-273.

([2]) J.-P. KAHANE et R. SALEM, *Ensembles parfaits et séries trigonométriques*, Hermann, Paris, 1963.

([3]) B. MANDELBROT, *Sporadic random functions and conditional spectral analysis; self-similar examples and limits*, Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, 1965.

([4]) W. RUDIN, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 66, 1960, p. 199.

([5]) R. SALEM, *Arkiv for Mat.*, 1, 1951, p. 353.

([6]) A. ZYGMUND, *Trigonometric Series*, I et II, 2e édition, Cambridge, U. P., 1959.

(B. M., *I. B. M. Research Center,*
P. O. Box 218, *Yorktown Heights, N. Y.* 10598, *U. S. A.*,
J. P. K., 11, *rue du Val-de-Grâce, Paris,* 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Perturbation singulière pour un problème mixte relatif à une équation aux dérivées partielles linéaire hyperbolique du second ordre.* Note (*) de MM. **Jean Genet** et **Georges Pupion**, présentée par M. Jean Leray.

On étudie, quand $\varepsilon \to 0_+$, le comportement — dans l'espace de Hilbert des fonctions réelles, de carré sommable au sens de Lebesgue sur un compact — de la solution u_ε (et de ses dérivées $\partial u_\varepsilon/\partial x_i$, $\partial u_\varepsilon/\partial t$) du problème mixte :

$$\varepsilon L_\varepsilon^{(2)} u_\varepsilon + L_\varepsilon^{(1)} u_\varepsilon = f_\varepsilon; \qquad u_\varepsilon(x, 0) = \frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t}(x, 0) = 0; \qquad u_\varepsilon(x, t)|_F = 0,$$

où $L_\varepsilon^{(2)}$ et $L_\varepsilon^{(1)}$ sont des opérateurs différentiels linéaires respectivement hyperbolique normal d'ordre 2 et d'ordre 1, et $F = \partial\Delta_0 \times [0, \infty[$, où Δ_0 est un compact de R^n [1].

1. Notations et hypothèses. — Pour i et $j = (1, 2, \ldots, n)$ les $a_{i,j}$, b_0, les b_i, c et f_ε sont des fonctions réelles données de $\varepsilon > 0$ et de $(x, t) \in R^n \times R$ [on pose $x = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$]. Soient

$$L_\varepsilon^{(2)} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} a_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j},$$

$$L_\varepsilon^{(1)} = b_0 \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n} b_i \frac{\partial}{\partial x_i} + I \qquad (I = \text{opérateur identique})$$

et

$$\Omega_T = \Delta_0 \times [0, T] \qquad (T > 0),$$
$$Q = \Delta \times [-\alpha, T'], \qquad -\alpha < 0 < T < T';$$

Δ compact suffisamment régulier de R^n dont l'intérieur contient Δ_0;
$\Phi = \{(x, t, \varepsilon) \in Q \times [0, \varepsilon_0]\}$; ε_0 fixé, positif;
Δ_t, intersection de Ω_T et de l'hyperplan $\tau = t$;
$\partial\Delta_0$, frontière de Δ_0, réunion finie de variétés de dimension $n-1$ et de classe C^2;
$(\varphi, \psi)_{L^2(A)}$ et $\|\varphi\|_{L^2(A)}$, produit scalaire et norme associée dans l'espace de Hilbert $L^2(A)$;
$\|\varphi\|_{L^2(\Omega_T)}$ sera notée $\|\varphi\|_T$.

Formulons les hypothèses (H_0), (H_1) et (H_2) utilisées suivant les propositions envisagées.

(H_0). $a_{i,j} = a_{j,i}$ pour i et $j \in \{1, 2, \ldots, n\}$;

$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} a_{i,j}(x, t, \varepsilon)\, \xi_i \xi_j$, forme quadratique définie positive pour $(x, t, \varepsilon) \in \Phi$;

on suppose que les $a_{i,j}$ sont de classe C^2 en $(x, t) \in Q$; $\forall \varepsilon \in [0, \varepsilon_0]$ et que les $a_{i,j}$ ainsi que leurs dérivées premières en (x, t) sont de classe C^0 en $(x, t, \varepsilon) \in \Phi$;

$\sup_Q \varepsilon \,|\partial^2 a_{ij}/\partial x_i \partial x_j|$ borné, i et $j \in \{1, 2, \ldots, n\}$;

$\inf_\Phi b_0 > 0$, $\inf_\Phi \sum_{i=1}^{n} |b_i| > 0$;

on suppose que les b_i $(i = 0, 1, \ldots, n)$ et c sont de classe C^2 en $(x, t) \in Q$, $\forall \varepsilon \in [0, \varepsilon_0]$ et que les b_i $(i = 0, 1, \ldots, n)$ et c ainsi que leurs dérivées premières en (x, t) sont de classe C^0 en $(x, t, \varepsilon) \in \Phi$;

$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} (a_{i,j} - b_i b_j / b_0^2)\, \xi_i \xi_j$, définie, positive pour $(x, t, \varepsilon) \in \Phi$.

(H_1). $\|f_\varepsilon(x, t)\|_T$ bornée.

(H_2). $\sup_Q |b_i - b_{i,0}|/\varepsilon$ $(i = 0, 1, \ldots, n)$, $\sup_Q |c - c_0|/\varepsilon$ et $\sup_Q |f_\varepsilon - f_0|/\varepsilon$ bornées, en notant $b_{i,0} = b_i(x, t, 0)$ et $c_0 = c(x, t, 0)$;

f_ε de classe C^2 en $(x, t) \in Q$, $\forall \varepsilon \in [0, \varepsilon_0]$;

chaque caractéristique de $L_0^{(1)}$ rencontre F en deux points au plus.

2. Le problème posé. — On étudie le comportement, quand ε tend vers 0_+, de la solution u_ε (et de ses dérivées $\partial u_\varepsilon/\partial x_i$ $[i = 1, \ldots, n]$ $\partial u_\varepsilon/\partial t$) du problème mixte, pour $(x, t) \in \Omega_T$:

$$\varepsilon L_\varepsilon^{(2)} u_\varepsilon + L_\varepsilon^{(1)} u_\varepsilon = f_\varepsilon; \qquad u_\varepsilon(x, 0) = \frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t}(x, 0) = 0; \qquad u_\varepsilon(x, t)|_F = 0.$$

solution dont on suppose assurées l'existence et l'unicité.

3. Lemme (²). — *Sous les hypothèses* (H_0) *et* (H_1) *il existe des constantes positives* K *et* ε_1 *telles que*, $\forall \varepsilon \in [0, \varepsilon_1]$, *on ait*

$$(a) \quad \|u_\varepsilon\|_{L^2(\Delta_t)} \leq K \|f_\varepsilon\|_T, \quad \forall t \in [0, T];$$

$$(b) \quad \varepsilon^{\frac{1}{2}} \left\| (T - t)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial u_\varepsilon}{\partial x_i} \right\|_T \leq K \|f_\varepsilon\|_T \qquad (i = 1, 2, \ldots, n);$$

$$(c) \quad \varepsilon^{\frac{1}{2}} \left\| (T - t)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t} \right\|_T \leq K \|f_\varepsilon\|_T.$$

4. Convergence. — En notant $\vec{V}$ le vecteur $(b_{1,0}, \ldots, b_{n,0}, b_{0,0})$ et $\vec{n}$ le vecteur normal à F orienté vers l'extérieur de Ω_T, on appelle Λ l'ensemble des points de F où $\vec{V}.\vec{n} = 0$ et F_0 (resp. F_1) l'ensemble des points de F où $\vec{V}.\vec{n} < 0$ (resp. $\vec{V}.\vec{n} > 0$).

Soit u_0 la solution du problème dégénéré :

$$L_0^{(1)} u_0 = f_0, \qquad u_0(x, 0) = 0, \qquad u_0(x, t)|_{F_0} = 0.$$

Sous les hypothèses (H_0) et (H_2) on montre qu'il existe des fonctions $\varphi_i\ (i=0, 1)$ et ρ telles que :

$\varphi_i = 0$ sur Λ $(i=0, 1)$;

$\varphi_i > 0$ et de classe C^0 en $(x, t) \in \Omega_T$ $(i=0, 1)$;

$\rho = 0$ sur F_0 et $\rho = 1$ sur F_1;

ρ définie, positive et de classe C^0 en $(x, t) \in \Omega_T - \Lambda$, bornée par 1 sur Ω_T.

Formulons l'hypothèse :

(H_3). Il existe un nombre réel $\lambda_0 \geq 1$ tel que la fonction $\varphi_0^{\lambda_0}$ soit de classe C^1 en $(x, t) \in \Omega_T$.

Théorème. — *Sous les hypothèses* (H_0), (H_2) et (H_3) *il existe des constantes positives* K *et* ε_1 *telles que,* $\forall \varepsilon \in [0, \varepsilon_1]$, *on ait :*

$$(a)\quad \left\| \varphi_0^{\frac{\lambda_0-1}{2}} \varphi_1^{\frac{1}{2}} (u_\varepsilon - u_0) \right\|_T \leq K \varepsilon^{\frac{1}{4}};$$

$$(b)\quad \left\| (1-\rho)^2 \varphi_0^{2\lambda_0} \left(\frac{\partial u_\varepsilon}{\partial x_i} - \frac{\partial u_0}{\partial x_i} \right) \right\|_T \leq K \varepsilon^{\frac{1}{2}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n);$$

$$(c)\quad \left\| (1-\rho)^2 \varphi_0^{2\lambda_0} \left(\frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t} - \frac{\partial u_0}{\partial t} \right) \right\|_T \leq K \varepsilon^{\frac{1}{2}}.$$

Le cylindre Ω_T est décomposé en volumes $\mathcal{V}_{r,t}$ au moyen de surfaces $\mathcal{S}_{r,t}$ convenablement définies à partir des caractéristiques de l'équation dégénérée. En définissant les expressions

$$I_m(\lambda, v, \mathcal{V}_{r,T}) = \left\| (r-\rho)^{\frac{m}{2}} \varphi_0^{\frac{m\lambda}{2}} v \right\|_{L^2(\mathcal{V}_{r,T})},$$

$$J_m(\lambda, v, \mathcal{V}_{r,T}) = \left\| (T-t)^{\frac{1}{2}} (r-\rho)^{\frac{m}{2}} \varphi_0^{\frac{m\lambda}{2}} v \right\|_{L^2(\mathcal{V}_{r,T})}$$

$(\lambda \geq \lambda_0$ et m entier positif) et $w = u_\varepsilon - u_0$, on obtient à l'aide du lemme l'inégalité fondamentale :

$$J_1(\lambda, w, \mathcal{V}_{r,T}) + \varepsilon \sum_{i=1}^{n} J_1\left(\lambda, \frac{\partial w}{\partial x_i}, \mathcal{V}_{r,T}\right) + \left\| (T-t)^{\frac{1}{2}} \varphi_0^{\frac{\lambda-1}{2}} \varphi_1^{\frac{1}{2}} w \right\|_{L^2(\mathcal{V}_{r,T})} \leq K(\varepsilon^2 + \varepsilon A + \varepsilon^2 B),$$

avec

$$A = \left\| \varphi^{\frac{\lambda-\lambda_0}{2}} w \right\|_{L^2(\mathcal{V}_{r,T})} + \left(\varphi^{\lambda-\lambda_0} |w|, \left| \frac{\partial w}{\partial t} \right| + \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{\partial w}{\partial x_i} \right| \right)_{L^2(\mathcal{V}_{r,T})},$$

$$B = \left\| \varphi^{\frac{\lambda-\lambda_0}{2}} \frac{\partial w}{\partial t} \right\|_{L^2(\mathcal{V}_{r,T})} + \sum_{i=1}^{n} \left\| \varphi^{\frac{\lambda-\lambda_0}{2}} \frac{\partial w}{\partial x_i} \right\|_{L^2(\mathcal{V}_{r,T})},$$

on en déduit alors la conclusion (a) du théorème et les conclusions (b) et (c) s'établissent par l'application d'un procédé itéré sur les expressions I_m et J_m.

Corollaire. — *Lorsque* ε *tend vers* 0_+ : u_ε *tend vers* u_0 *dans* $L^2(\Omega'_T)$ *où* Ω'_T *est un compact de* Ω_T *dont l'intersection avec* Λ *est vide;* $\partial u_\varepsilon/\partial x_i$

$(i = 1, 2, \ldots, n)$ et $\partial u_\varepsilon/\partial t$ *tendent respectivement vers* $\partial u_0/\partial x_i$ et $\partial u_0/\partial t$ *dans* $L^2(\Omega''_1)$, *où* Ω''_T *est un compact de* Ω_1 *dont l'intersection avec* $F_1 \cup \Lambda$ *est vide.*

Remarque. — Sans hypothèses très particulières on ne peut obtenir la convergence de $\partial u_\varepsilon/\partial x_i$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ dans $L^2(\Omega_1)$ ainsi qu'on le vérifie sur un contre-exemple.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) M. G. Djavadov (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 152, 1963, p. 790) a étudié le même problème avec les hypothèses suivantes :

L^1 divise L^2 ;

Les coefficients sont indépendants de ε et $b_0(x, 0) > 0$;

f s'annule avec ses dérivées jusqu'à un certain ordre sur la surface engendrée par les caractéristiques de l'équation dégénérée qui s'appuient sur le contour.

(2) Pour la démonstration du lemme on adapte une méthode employée par J. M. Blondel dans l'étude des perturbations singulières pour le problème de Cauchy relatif à une équation hyperbolique (*Comptes rendus*, 257, 1963, p. 353).

(*Département de Mathématiques,*
Faculté des Sciences, 351, *cours de la Libération,*
Talence, Gironde.)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Quasi-similitude des opérateurs et sous-espaces invariants.* Note (*) de MM. **Béla Sz.-Nagy** et **Ciprian Foiaş**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1. Par une *quasi-affinité* d'un espace de Banach $\mathcal{B}_1$ dans un espace de Banach $\mathcal{B}_2$ nous entendons une transformation linéaire continue X de $\mathcal{B}_1$ dans $\mathcal{B}_2$ telle que : (i) X^{-1} existe au sens large, c'est-à-dire que $Xb = 0 (b \in \mathcal{B}_1)$ entraîne $b = 0$, et (ii) $\overline{X\mathcal{B}_1} = \mathcal{B}_2$.

On montre sans peine que :

(*a*) *si* X *est une quasi-affinité de* $\mathcal{B}_1$ *dans* $\mathcal{B}_2$ *et* Y *est une quasi-affinité de* $\mathcal{B}_2$ *dans* $\mathcal{B}_3$, *alors* YX *est une quasi-affinité de* $\mathcal{B}_1$ *dans* $\mathcal{B}_3$;

(*b*) *si* X *est une quasi-affinité de* $\mathcal{B}_1$ (*supposé réflexif*) *dans* $\mathcal{B}_2$, *alors* X^* *est une quasi-affinité de* $\mathcal{B}_2^*$ *dans* $\mathcal{B}_1^*$;

(*c*) *si* X *est une quasi-affinité de l'espace de Hilbert* $\mathcal{H}_1$ *dans l'espace de Hilbert* $\mathcal{H}_2$, *alors* $|X| = (X^*X)^{1/2}$ *est une quasi-affinité de* $\mathcal{H}_1$ *dans* $\mathcal{H}_1$ *et la transformation* $X|X|^{-1}$ *se complète par continuité à une transformation unitaire* V_X *de* $\mathcal{H}_1$ *sur* $\mathcal{H}_2$.

2. S_1 étant une transformation linéaire continue de l'espace de Banach $\mathcal{B}_1$ dans $\mathcal{B}_1$, et S_2 une autre de $\mathcal{B}_2$ dans $\mathcal{B}_2$, nous disons que S_2 *est une transformée quasi affine de* S_1 lorsqu'il existe une quasi-affinité X de $\mathcal{B}_2$ dans $\mathcal{B}_1$ telle que

$$S_1 X = X S_2.$$

(α) *Si* S_2 *est une transformée quasi-affine de* S_1 *et* S_3 *est une transformée quasi-affine de* S_2, *alors* S_3 *est une transformée quasi-affine de* S_1.

(β) *Si* S_2 (*définie dans* $\mathcal{B}_2$ *réflexif*) *est une transformée quasi-affine de* S_1, *alors* S_1^* *est une transformée quasi-affine de* S_2^*.

(γ) *Si la transformation unitaire* U_2 *dans l'espace de Hilbert* $\mathcal{H}_2$ *est une transformée quasi-affine de la transformation unitaire* U_1 *dans l'espace de Hilbert* $\mathcal{H}_1$, *alors* U_1 *et* U_2 *sont unitairement équivalentes.*

(α) et (β) résultent de (*a*) et (*b*). Quant à (γ), on raisonne comme il suit. De $U_1 X = X U_2$ (où X est une quasi-affinité de $\mathcal{H}_2$ dans $\mathcal{H}_1$), il résulte

$$XU_2^* = XU_2^{-1} = U_1^{-1}X = U_1^*X, \qquad \text{d'où} \qquad U_2X^* = X^*U_1$$

et

$$U_2X^*X = X^*U_1X = X^*XU_2.$$

Donc $|X|^2 = X^*X$ permute à U_2; par conséquent, $|X|$ permute aussi à U_2. Cela entraîne que

$$V_X U_2 |X| = V_X |X| U_2 = XU_2 = U_1 X = U_1 V_X |X|,$$

d'où (puisque $|X|\mathcal{H}_2$ est dense dans $\mathcal{H}_2$) $V_X U_2 = U_1 V_X$. V_X étant unitaire de $\mathcal{H}_2$ sur $\mathcal{H}_1$, cela prouve (γ).

3. Deux transformations linéaires continues, S_1 dans l'espace $\mathfrak{B}_1$ et S_2 dans l'espace $\mathfrak{B}_2$, dont chacune est une transformée quasi-affine de l'autre, s'appellent *quasi-similaires*. Cela veut dire qu'il existe une quasi-affinité X de $\mathfrak{B}_2$ dans $\mathfrak{B}_1$ et une quasi-affinité Y de $\mathfrak{B}_1$ dans $\mathfrak{B}_2$ telles que

$$S_1 X = X S_2 \quad \text{et} \quad S_2 Y = Y S_1.$$

D'après le théorème 3 de [1] *toute contraction* T *dans l'espace de Hilbert* $\mathcal{H}$, *de classe* C_{11} (c'est-à-dire telle que ni $T^n h$ ni $T^{*n} h$ ne tendent pas vers zéro lorsque $n \to \infty$, quel que soit $h \in \mathcal{H}$, $h \neq 0$), *est quasi-similaire à un opérateur unitaire* U *dans un espace de Hilbert* $\mathcal{K}$, notamment à la « partie résiduelle » de la dilatation unitaire minimale de T.

Il résulte du point 2, (α) - (γ), que l'opérateur unitaire auquel T est quasi-similaire, est déterminé à l'équivalence unitaire près.

Soient X, Y des quasi-affinités qui effectuent cette quasi-similarité :

$$(1) \qquad UX = XT, \qquad TY = YU.$$

Soit $\{E\}$ l'ensemble des projections orthogonales E dans l'espace $\mathcal{K}$ qui sont des « fonctions » de U, c'est-à-dire que $\{E\}$ est l'ensemble des valeurs de la mesure spectrale $E(\sigma)$ attachée à U, lorsque σ parcourt les parties boréliennes du spectre de U (ou, ce qui revient au même, les parties boréliennes de la circonférence unité).

Pour $E \in \{E\}$, posons $\mathcal{E}_E = E\mathcal{K}$ et

$$(2) \qquad \mathcal{L}_E = \overline{Y \mathcal{E}_E}.$$

$\mathcal{L}$ est un sous-espace de $\mathcal{H}$. *On retrouve* $\mathcal{E}_E$ *de* $\mathcal{L}_E$ *par la formule réciproque*

$$(3) \qquad \mathcal{E}_E = \overline{X \mathcal{L}_E}.$$

En effet, (1) entraîne $UXY = XTY = XYU$, donc XY permute à U et par conséquent à E. Donc on a, vu aussi que $\overline{XY\mathcal{K}} = \overline{X\overline{Y\mathcal{K}}} = \overline{X\mathcal{H}} = \mathcal{K}$,

$$\overline{X\mathcal{L}_E} = \overline{X\overline{Y\mathcal{E}_E}} = \overline{XY\mathcal{E}_E} = \overline{XYE\mathcal{K}} = \overline{EXY\mathcal{K}} = \overline{E\overline{XY\mathcal{K}}} = \overline{E\mathcal{K}} = \mathcal{E}_E.$$

De plus, on a

$$\overline{T\mathcal{L}_E} = \overline{T\overline{Y\mathcal{E}_E}} = \overline{TY\mathcal{E}_E} = \overline{YU\mathcal{E}_E} = \overline{Y\mathcal{E}_E} = \mathcal{L}_E,$$

puisque $U\mathcal{E}_E = \mathcal{E}_E$ (en effet, comme E permute à U, $\mathcal{E}_E$ réduit U à une transformation unitaire dans $\mathcal{E}_E$). Nous exprimons la relation $\overline{T\mathcal{L}_E} = \mathcal{L}_E$ en disant que $\mathcal{L}_E$ est un *sous-espace invariant régulier pour* T.

Grâce aux relations réciproques (2), (3), on a certainement

$$\mathcal{L}_{E_1} \neq \mathcal{L}_{E_2} \quad \text{lorsque} \quad E_1 \neq E_2 \qquad [E_1, E_2 \in \{E\}],$$

en particulier,

$$\{0\} \neq \mathcal{L}_E \neq \mathcal{H} \quad \text{lorsque} \quad O \neq E \neq I.$$

Cela prouve la suivante :

PROPOSITION. — *Pour une contraction* T *de* $\mathcal{H}$, *de classe* $\mathcal{C}_{11}$, *il y a du moins autant de sous-espaces invariants réguliers non banaux (c'est-à-dire différents de* $\{0\}$ *et* $\mathcal{H}$) *qu'il y a des valeurs différentes de* O *et* I *de la mesure spectrale* $E(\sigma)$ *de l'opérateur unitaire* U, *auquel* T *est quasi-similaire.*

COROLLAIRES. — (1) Comme l'espace $\mathcal{K}$ de U est évidemment de la même dimension que l'espace $\mathcal{H}$, il s'ensuit que toute contraction T de classe $\mathcal{C}_{11}$ dans un espace $\mathcal{H}$ tel que $\dim \mathcal{H} > 1$, admet du moins un sous-espace invariant régulier non banal.

(2) Lorsque T est de plus complètement non unitaire, sa dilatation unitaire minimale U_T a son spectre absolument continu [*cf.* ([2]), ([3])]. Comme l'opérateur unitaire U auquel T est quasi-similaire, est une partie de U_T, U a aussi son spectre absolument continu. Cela entraîne que la mesure spectrale de U prend une infinité de valeurs différentes. Par conséquent, on a, dans ce cas, une infinité de sous-espaces invariants réguliers différents pour T.

Ces résultats fournissent une grande partie de ceux obtenus auparavant pour les sous-espaces invariants des contractions T de classe C_{11} par la méthode des fonctions caractéristiques; [*cf.* ([4]), ([5])].

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) B. SZ.-NAGY et C. FOIAŞ, *Acta Scient. Math.*, 25, 1964, p. 12-37.
([2]) B. SZ.-NAGY et C. FOIAŞ, *Ibid.*, 21, 1960, p. 251-259.
([3]) B. SZ.-NAGY et C. FOIAŞ, *Ibid.*, 23, 1962, p. 106-129.
([4]) B. SZ.-NAGY et C. FOIAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3426.
([5]) B. SZ.-NAGY et C. FOIAŞ, *Acta Scient. Math.*, 25, 1964, p. 283-316 et 26, 1965, p. 193-196.

(B. Sz.-N., *Aradi Vértanuk tere* 1, *Szeged, Hongrie*,
C. F., 47, *Sk. M. Eminescu*,
Bucarest, Roumanie.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Lois de probabilité dans les semi-groupes topologiques* X *complètement réguliers.* Note (*) de M. **Albert Tortrat**, présentée par M. Paul Lévy.

Démonstration (avec extension des principaux résultats connus) de propriétés d'une loi μ à itérées uniformément tendues, concernant la moyenne asymptotique π des μ^n et l'idempotent m auquel elle appartient.

1. Le théorème de Rosenblatt. — Réduisant X au semi-groupe fermé $[\omega]$ engendré par le support $\omega_\mu = \omega$ de μ, et supposant X compact, la loi idempotente

$$\pi = \lim_{M \to \infty} \pi_M = \frac{1}{M} \sum_1^M \mu^n \tag{1}$$

a pour support le noyau N de X ([1]) (N = idéal minimal, toujours non vide et compact dans X compact, et par suite complètement simple).

Ce théorème résulte de deux propositions :

A. $\mathcal{I}$ étant, dans X, un idéal fermé, pour tout ouvert $\mathcal{O} \supset \mathcal{I}$, on a $\mu^n \mathcal{O} > 1 - \varepsilon$ pour tout $n \geqq M(\varepsilon, \mathcal{O})$ ([2]). On a donc $\lim_{M \to \infty} \pi_M \mathcal{O} = 1$, ce qui entraîne dès que X est normal, ou $\mathcal{I}$ compact, $\pi \mathcal{I} = 1$ (car $\exists \mathcal{O} \supset \mathcal{O}' \supset \mathcal{I}$, avec $\mathcal{O}'$ de frontière π-nulle, *cf.* ci-dessous un autre argument). De même, on a $\mu' \mathcal{I} = 1$ pour toute loi $\mu' \in D(\mu)$ ensemble des lois limites pour la famille $\{\mu^n, n = 1, 2, \ldots\}$. Ainsi $\mathcal{I}$ contient les supports de chaque μ', celui de π, et aussi le plus petit idéal ou noyau N.

B. ω_π contient N [théorème IV de ([3])].

Nous allons étendre la proposition A et remplacer la proposition B.

La proposition A fait intervenir ainsi la compacité de X : $\exists$ un voisinage $U(i)$ de i (pour chaque $i \in \mathcal{I}$, en fait un seul i suffirait) tel que

$$XU, \quad UX, \quad XUX \in \mathcal{O}.$$

On peut raisonner de même avec des compacts K_ε sous-tendant μ ($\mu K_\varepsilon > 1 - \varepsilon$) en supposant que ce sont des idéaux; alors ces mêmes K_ε sous-tendent automatiquement (pour les mêmes ε) toutes les lois μ^n (noter la différence avec le cas où X est un groupe, alors $[\omega_\mu] = X$ est nécessairement compact si les μ^n sont uniformément tendues).

Reprenons alors la démonstration de ([3]), si U_ε correspond à K_ε (et à un $i \in \mathcal{I}$ idéal fermé donné), tel que

$$U_\varepsilon K_\varepsilon, \quad K_\varepsilon U_\varepsilon \quad \text{et} \quad K_\varepsilon U_\varepsilon K_\varepsilon \subset \mathcal{O}$$

et si (puisque $i \in$ un ω, donc $i = y_1 \ldots y_L$, $y_l \in \omega$) les V_l, $l = 1, \ldots, L$ sont des voisinages des y_l tels que $\prod_1^L V_l \subset U_\varepsilon$, le lemme de Borel-Cantelli

entraîne, vu $\prod_{1}^{L} \mu V_l > 0$, que, p. s. dans X^∞ et pour la loi $P = \mu \times \mu \times \ldots$, une infinité (donc un au moins) de $\mathcal{O}_{nL}$ sont réalisés, avec

$$\mathcal{O}_n = \{ y_{n+l} \in V_l,\ l = 1, \ldots, L \};$$

puisque $P\left(\bigcup_n \mathcal{O}^n\right) = 1$, $\exists\, N(\varepsilon)$ tel que $P\left\{\bigcup_0^{N-L} \mathcal{O}_n\right\} > 1 - \varepsilon$, mais $y_{n+1} \ldots y_{n+L} \in U_\varepsilon$ entraîne

$$y_n \ldots y_{n+L} \qquad \text{donc} \quad y_1 \ldots y_N \in U_\varepsilon K_\varepsilon \cup K_\varepsilon U_\varepsilon \cup K_\varepsilon U_\varepsilon K_\varepsilon \subset \mathcal{O},$$

sauf au plus pour une mesure μ_{n-1} ou $\mu_{n+L+1} < \varepsilon$, donc sauf au plus pour une mesure $\mu^N < 2\varepsilon$. Ainsi $\mu^N \mathcal{O} > 1 - 3\varepsilon$, et $\mu' \mathcal{O}' = 1$ pour tout $\mathcal{O} \supset \mathcal{O}' \supset \mathcal{J}$ tel que Fr $\mathcal{O}'$ soit μ'-nulle. On a donc

Théorème 1. — *Si μ est tendue suivant des idéaux (compacts) K_ε, alors tout idéal $\mathcal{J}$ compact, ou fermé si X est normal, contient toutes les lois $\mu' \in D(\mu)$ (limites pour $\{\mu^n\}$), donc $\mathcal{J}$ contient π (vu $\pi\mu' = \mu'\pi = \pi \Rightarrow \omega_\pi \subset \overline{X\omega_{\mu'}} \subset \mathcal{J}$)* [4] *et aussi m unité du groupe* $D(\mu)$, *idempotent attaché à* μ.

Corollaire. — *Appelons « noyau fermé » N de X le plus petit idéal fermé de X (non vide dès que X possède un idéal compact); N contient toutes les lois $\mu' \in D(\mu)$, ainsi que π.*

Théorème 2. — *Les lois μ^n étant supposées uniformément tendues, et X normal, le support N de π est un idéal fermé et, pour chaque $\mu' \in D(\mu)$, c'est le plus petit idéal à gauche (ou à droite) fermé la contenant ($\supset \omega_{\mu'}$). De plus, N ne possède pas d'idéal fermé propre contenant une loi μ'. L'hypothèse « X est normal » peut être remplacée par « N est compact »* [5].

Démonstration. — N est bien un idéal car $\pi\mu^n = \mu^n\pi = \pi \Rightarrow N\omega^n$ et $\omega^n N$, donc NX et $XN \subset N$. A tout $\mathcal{O} \supset N$ correspond au moins un $\mathcal{O}'$ (entre $\mathcal{O}$ et N) de frontière π-nulle et $\pi_n \mathcal{O}' \to \pi\mathcal{O}' = 1$ implique $\limsup \mu^n \mathcal{O}' = 1$. Si i indexe les $\mathcal{O} \supset N$, et si $K_{ij} = \{k;\ \mu^k \mathcal{O}_i > 1 - 2^{-j}\}$, toute intersection finie de K_{ij} est non vide, car elle contient $\{k;\ \mu^k \{\bigcap_I \mathcal{O}_i\} > 1 - \inf_{i \in I} \varepsilon_{j(i)}$.

Il existe donc μ'_0 adhérente au filtre $\mathcal{F}$ de μ^k ainsi défini, et comme ci-dessus, on déduit de $\lim_{\mathcal{F}'} \mu^k \mathcal{O}_i = 1$ (tout i), $\mu'_0 N = 1$.

Puisque, pour toute $\mu' \in D(\mu)$, il existe μ'' telle que $\mu' = \mu'_0 \mu''$, on a $\omega_{\mu'} \subset \overline{NX} \subset N$; et pour tout $\mathcal{J}$ dans N, idéal à gauche (ou à droite, et fermé) par rapport à N, contenant une μ' [quelconque de $D(\mu)$], on a (vu $\pi\mu' = \mu'\pi = \pi$)

$$\omega_\pi = N \subset \overline{N\omega_{\mu'}} \subset \mathcal{J} \qquad \text{donc} \quad \mathcal{J} = N.$$

A fortiori tout idéal $\mathcal{J}$ à gauche (ou à droite), pour X fermé, contient N (car $\mathcal{J} \cap N = N$).

2. Lois μ tendues suivant des idéaux (compacts). — Nous supposons toujours X réduit à $[\omega_\mu]$. D'après les théorèmes 1 et 2, le support de π est le « noyau fermé » N de X. Comme semi-groupe compact, support de l'idempotent π, suivant le théorème 2, N est simple (cas particulier classique du théorème de Rosenblatt), donc complètement simple et ([7])

$$(2) \qquad \pi = \pi_E \times m_G \times \pi_F, \qquad \text{avec} \quad N = E \times G \times F, \quad FE \subset G,$$

m_G est la loi de Haar sur G, EF égale l'ensemble des idempotents de N (qui $\leftrightarrow E \times F$).

Théorème 3. — *Soit* $X = [\omega_\mu]$ *et* μ *tendue suivant les idéaux compacts* K_ε; N *étant le « noyau fermé » de* X, *support de* $\pi \in (1)$ *et* (2), *l'idempotent* m *auquel appartient* μ *est*

$$(3) \qquad m = \pi_E \times m_H \times \pi_F,$$

H *étant (pour n'importe quelle représentation* $E \times G \times F$ *de* N) *le plus petit sous-groupe de* G *tel que*

$$(4) \qquad \omega_\mu E \subset E a H, \qquad aH = Ha, \qquad FE \subset H \qquad ([aH] = G);$$

aussi bien la condition $F\omega_\mu \subset aHF$ *caractérise* H *(par rapport au noyau* N *de* X). μ^n *converge* $(n \to \infty)$ *vers* m *si et seulement si* $H = G (aH = H)$.

Démonstration. — $\pi m = m\pi = \pi$ entraîne [*cf.* ([8]), lemme 1], $m_E = \pi_E$, $m_F = \pi_F$, donc ω_m, en projection sur $E \times F$ a cet ensemble pour support, ω_m coupe G (quelconque des sous-groupes maximaux de N) et admet donc la représentation $\pi_E \times m_H \times \pi_F$, avec $FE \subset H$.

$\mu' = \mu m = m\mu$ s'écrit nécessairement [*cf.* ([8])] $\pi_E \times a m_H \times \pi_F$, avec $aH = Ha$, aH engendre G et l'on a

$$(5) \qquad \omega . EHF \quad \text{et} \quad EHF . \omega \subset E a HF.$$

(5) implique évidemment (4) (prendre g unité de G comme point de HF), H est de plus le plus petit satisfaisant à (4), car (4) implique la première partie de (5) :

$$\omega E \subset N \quad (\text{vu } E \subset N) \qquad \text{et} \qquad x \in \omega e \subset E a H \ \Rightarrow\ xe = x,$$

donc, vu $fe \in H$,

$$x = e' \bar{x} f \quad (e' \in E, \bar{x} \in G, f \in F) \qquad \text{implique} \quad e' \bar{x} f e \in E a H,$$

soit $\bar{x} a H$, donc $\omega EHF \subset E a HF$.

S'il y avait $H' \not\supset H$ (qu'on peut donc supposer strictement dans H), avec $H' \in (4)$, on aurait

$$\mu' \subset E a H' F \mu'^n \subset E a^n H' F \qquad \text{et} \qquad \pi'_M = \frac{1}{M} \sum_{1}^{M} \mu'^n \to \pi_E m_{[aH']} \pi_F$$

($[aH']$ strictement dans $[aH] = G$), alors que cette limite doit égaler π : $\pi'_M = m\pi_M m \to \pi$.

En particulier il y a C. V. de μ^n (vers m) si et seulement si $H = G$, et le plus petit H satisfaisant à (4) satisfait à (5).

Cas particuliers. — Dans le cas X abélien, ou N simple à droite, (4) se réduit à $\omega_\mu g \subset aH$ (car $E = \{g\}$; pour X abélien compact, *cf.* ([9]), où l'auteur caractérise également g comme le plus petit idempotent dominant tous ceux auxquels appartiennent les $x \in \omega_\mu$).

Dans le cas X compact, *cf.* ([10]), où l'auteur caractérise la convergence de μ^n par la condition plus stricte (5) unilatérale.

Remarques. — On peut se poser les problèmes ci-dessus (pour $\{\mu^n\}$ uniformément tendue) en supposant non que les K_ε sont des idéaux, mais que l'idéal (fermé mais non nécessairement compact N) support de π, est complètement simple.

Notons que sans aucune hypothèse ([11]) [*cf.* ([12]) dans le cas X dénombrable et discret] tout idéal $\mathcal{J}$ dans X, appartenant à la tribu de Baire, est, pour toute loi idempotente, de mesure 0 ou 1.

En particulier les idéaux fermés (de cette tribu) contiennent N ou sont, dans N, nulle part denses.

On ne sait pas [*cf.* ([8])] si l'hypothèse que π a un support complètement simple implique (2) (et en particulier G compact); si oui, l'idempotent m attaché à μ a pour support $\omega_m = E \times H \times F$, et (même propriété supposée) $m \in (3)$. Alors les conclusions du théorème 3 valent pour caractériser m (et H) par rapport à π (ou N).

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) *Cf.* ([3]).

([2]) *Cf.* théorème II de ([3]).

([3]) M. Rosenblatt, *J. Math. Mech.*, 9, 1960, p. 293-306.

([4]) Le trait sur $X\omega_{\mu'}$ désigne la fermeture de l'ensemble surligné.

([5]) *Cf.* ([6]).

([6]) A. Tortrat, *Lois tendues sur un semi-groupe topologique complètement simple* (à paraître).

([7]) Suivant PYM, *cf.* ([8]).

([8]) A. Tortrat, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4408.

([9]) B. M. Kloss, *Teoriya veroiatnostei*, 4, 1959, p. 237-270.

([10]) M. Rosenblatt, *Theory of Probability and its applications*, S. I. A. M., IX-2, 1964, p. 180-197.

([11]) *Cf.* ([6]).

([12]) Per Martin-Löf, *Z. Wahrscheinlichkeitstheorie*, 4, 1965, p. 78-102.

(85, *rue de Paris, Meudon, Seine-et-Oise.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Récurrence fine et récurrence en un point des processus de Markov.* Note (*) de M. **Jacques Azema**, Mme **Marie Kaplan** et M. **Daniel Revuz**, présentée par M. Paul Lévy.

Dans le cadre de la théorie des processus de Hunt nous définissons deux types de récurrence et montrons qu'elles sont équivalentes pour un point non polaire. Nous montrons une loi de 0 ou 1 pour les deux types de récurrence et nous donnons des critères qui prolongent les critères connus pour les chaînes de Markov.

Notations. — Soit $X = \{\Omega, \mathcal{F}, (P_x)_{x\in E}, (X_t)_{t\in R_+}, (\theta_t)_{t\in R_+}\}$ un processus de Hunt [ou standard selon (3), p. 104], à valeur dans un espace localement compact à base dénombrable E. Nous supposons X markovien, c'est-à-dire que pour tout x de E, $P_x[\sigma_\infty < \infty] = 0$, où σ_∞ est le temps de mort du processus. Soit $(P_t)_{t\geq 0}$ le semi-groupe associé à X, $(U^\lambda)_{\lambda>0}$ sa résolvante.

Pour une fonction f universellement mesurable positive, on pose

$$Uf(X) = \int_0^\infty P_t f(X)\, dt.$$

Si A est un ensemble presque analytique de E, on pose

$$T_A = \inf\{t;\ t > 0\ X_t \in A\},$$
$$\sigma_A = \inf\{t;\ t > 0\ X_t \in A^c\},$$
$$u_A(X) = P_x[T_A < \infty],$$
$$R_A = \{\omega;\ \overline{\lim_{t\to\infty}}\, 1_A(X_t(\omega)) = 1\},$$
$$\mathcal{E}_A = \{\omega;\ \overline{\lim_{t\to\infty}}\, 1_A(X_t(\omega)) = 0\}.$$

Enfin, si x est un point de E, on appellera $\mathcal{V}_f(x)$ la base de filtre des voisinages fins presque boréliens de x.

1. Récurrence fine.

Définition 1. — Un point x est dit finement récurrent pour le processus X, si pour tout V de $\mathcal{V}_f(x)$, $P_x[R_V] = 1$. Il est dit finement transient s'il existe un V de $\mathcal{V}_f(x)$ tel que $P_x[R_V] = 0$.

Notre premier théorème est alors :

Théorème 1. — *Tout point x de* E *est, soit finement récurrent, soit finement transient. En outre :*

1° *x est finement récurrent si, et seulement si, pour tout* V *de* $\mathcal{V}_f(x)$

$$U(x, W) = U 1_W(x) = +\infty;$$

2° *x est finement transient si, et seulement si, il existe en* V *de* $\mathcal{V}_f(x)$ *tel que* $U(x, W) < +\infty$.

Définition 2. — Soient x et y deux points de E. On dit que x conduit à $y (x \to y)$ si pour tout V de $\mathcal{V}_f(y)$, $P_x[T_V < \infty] > 0$.

On a alors un théorème qui donne le comportement de x pour une loi $P_y (y \neq x)$.

THÉORÈME 1 *bis.* — *Soient x et y deux points de* E. *L'une des deux séries de propositions équivalentes suivantes est vérifiée :*

1° *a.* $y \to x$ *et x est finement récurrent;*

b. Pour tout V *de* $\mathcal{V}_f(x)$, $P_y[R_V] > 0$;

c. Pour tout V *de* $\mathcal{V}_f(x)$, $U(y, V) = +\infty$.

2° *a. Il existe un* V *de* $\mathcal{V}_f(x)$ *tel que* $P_y[R_V] = 0$;

b. Il existe un V *de* $\mathcal{V}_f(x)$ *tel que* $U(y, V) < \infty$.

Démonstration. — La démonstration de ces deux théorèmes repose sur les lemmes suivants :

LEMME 1. — *Étant donnés deux points x et y de* E, *si pour tout* V *de* $\mathcal{V}_f(x)$, $P_y[R_V]$ *est strictement positif, alors pour tout* V *de* $\mathcal{V}_f(x)$, $U(y, V) = +\infty$.

La démonstration repose sur le fait que la fonction $z \to E_z[e^{-\lambda\sigma_V}]$ est λ-excessive, ce qui entraîne l'existence d'éléments V et W de $\mathcal{V}_f(x)$, $W \subset V$ tels que pour tout z de W, $P_z[\sigma_V > a] \geq \delta > 0$ pour deux nombres a et $\delta > 0$. On montre alors

$$R_W \subseteq \left\{ \omega ; \int_0^\infty 1_V(X_t(\omega))\, dt = \infty \right\}$$

en utilisant l'égalité de Markov forte et le théorème de Borel-Cantelli généralisé.

LEMME 2. — *a. Si* A *est presque analytique, la limite de $u_A(X_t)$ lorsque t tend vers l'infini existe P_x presque sûrement pour tout x. Cette limite Z_A est nulle sur* $\mathcal{C}_A$.

b. Si la fonction u_A est égale à 1 *en tout point de* A (*en particulier si* A *est finement ouvert*), *alors* $Z_A = 1_{R_A}$.

La fonction $x \to u_A(x)$ étant excessive bornée, ce lemme découle du théorème de convergence des surmartingales.

LEMME 3. — *Si x n'est pas une trappe, il existe un ensemble* U *de* $\mathcal{V}_f(x)$ *et une constante* M *finie tels que*

$$\sup_{y \in E} E_y[\sigma_U] \leq M.$$

La démonstration de ce lemme peut être calquée sur un lemme classique [([3]), lemme 5.5] en remplaçant un processus de Feller par un processus de Hunt et la topologie initiale de E par la topologie fine.

LEMME 4. — *S'il existe un* V *de* $\mathcal{V}_f(X)$ *tel que* $P_x[R_V] < 1$, *alors il existe un* W *de* $\mathcal{V}_f(x)$ *tel que* $U(x, W) < \infty$.

Le lemme 4 utilise les lemmes 2 et 3.

Le théorème 1 résulte immédiatement deslemmes 1 et 4.

Pour rendre les critères plus maniables on peut remplacer les potentiels d'ensembles par des potentiels de fonctions :

PROPOSITION 1. — *Un point x est finement récurrent si, et seulement si; toute fonction borélienne bornée positive dont le λ-potentiel n'est pas nul en x ($\lambda > 0$) a un* 0*-potentiel infini en x. x est finement transient si, et seulement*

si, il existe une fonction borélienne bornée positive dont le o*-potentiel en* x *n'est ni nul ni infini.*

Il en résulte que x est finement transient si, et seulement si, il existe un compact K tel que $0 < U(x, K) < \infty$.

Proposition 2. — *Étant donnés deux points* x *et* y *de* E, x *conduit à* y, *si, et seulement si, tout* λ*-potentiel de fonction bornée non nul en* y *n'est pas nul en* x.

2. Cas particulier des processus a résolvante fortement-fellérienne. — Si $\mathcal{V}(x)$ est la base de filtre des voisinages presque boréliens de x pour la topologie initiale. Nous dirons que x est récurrent si pour tout U de $\mathcal{V}(x)$ $P_x[R_U] = 1$ et que x est transient si il existe un U de $\mathcal{V}(x)$ tel que $P_x[R_U] = 0$.

Nous avons alors les résultats suivants :

Théorème 2. — *Si* X *est un processus de Hunt markovien à résolvante fortement fellérienne et si* x *est un point de* E, *l'une des deux séries de propositions équivalentes est réalisée.*

1° *a.* x *est récurrent;*

b. x *est finement récurrent;*

c. Toute fonction positive continue à support compact non nulle en X *a un* o*-potentiel infini en* x.

2° *a.* x *est transient;*

b. x *est finement transient;*

c. Il existe une fonction continue à support compact non nulle en x *dont le* o*-potentiel est fini en* x.

En outre, étant donnés deux points x *et* y *de* E, *les trois propositions suivantes sont équivalentes :*

a. x *conduit à* y;

b. Pour tout U *de* $\mathcal{V}(y)$, $P_x[T_U < \infty] > 0$;

c. y *appartient au support de la mesure* $U(x, .)$.

Ce théorème est une conséquence directe des propositions 1 et 2 et du fait que tout λ-potentiel de fonction borélienne bornée est continue.

Proposition 3. — *Un processus fortement fellérien est finement transient en tout point si, et seulement si, le semi-groupe correspondant est intégrable. Le processus sort alors* P_x*-presque sûrement de tout compact.*

La suffisance est un théorème de Hunt [*cf.* (4)].

La nécessité est facile à montrer à partir du théorème 2.

3. Récurrence ponctuelle.

Définition 3. — Un point x est dit ponctuellement récurrent pour le processus X si $P_x[R_{\{x\}}] = 1$.

Il est dit ponctuellement transient si $P_x[R_{\{x\}}] = 0$.

Il est dit ponctuellement y-récurrent (resp. y-transient) si $P_y[R_{\{x\}}] > 0$ (resp. $P_y[R_{\{x\}}] = 0$).

Notre principal résultat concernant ce type de récurrence est alors :

THÉORÈME 3. — *Si x n'est pas polaire, x est ponctuellement récurrent (resp. transient) si, et seulement si, il est finement récurrent (resp. transient).*

La démonstration s'appuie sur le lemme 2.

On peut indépendemment de la théorie précédente, en s'appuyant sur les résultats de (1) donner un critère de récurrence ponctuelle qui redémontre la loi de 0 ou 1 et permet aussi de retrouver directement le théorème 3.

PROPOSITION 4. — *x est ponctuellement récurrent si, et seulement si,*

$$E_x \int_0^\infty E_{X_t}[e^{-T\{x\}}]\,dt = \infty.$$

Il est ponctuellement transient si, et seulement si,

$$E_x \int_0^\infty E_{X_t}[e^{-T\{x\}}]\,dt < \infty.$$

Remarque. — Le théorème 3 montre qu'un point non polaire ne peut être valeur d'adhérence fine lorsque $t \to \infty$ d'une trajectoire appartenant à un ensemble de probabilité 1 que si et seulement si cette trajectoire récurre en ce point. Cela rejoint un théorème de M. Brelot : Sous l'hypothèse C_X une suite x_n a pour valeur d'adhérence fine x, si, et seulement si, $x_n = x$ une infinité de fois [*cf.* (2)].

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) BLUMENTHAL et Z. GEETOOR, *Wahrscheinlichkeitstheorie*, 3, 1964, p. 50-75.
(2) BRELOT, *Ann. Matematica*, 57, 1962, p. 77-95.
(3) E. B. DYNKIN, *Markov Processes*, Springer Verlag, 1965.
(4) *Séminaire de Théorie du Potentiel* (BRELOT, CHOQUET, DENY), 5e année, 1961.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Convergence en loi de suite de distributions aléatoires.* Note (*) de M. **Xavier Fernique**, présentée par M. Jean Leray.

On montre que la convergence en loi de suite de distributions aléatoires a en gros les propriétés de la convergence en loi de suite de variables aléatoires réelles.

1. Notations-définitions. — On note $\mathcal{D}$ l'espace des fonctions indéfiniment dérivables à support compact muni de sa topologie usuelle ([1]), $\mathcal{D}'$ son dual, $\mathcal{B}$ la tribu engendrée par les parties ouvertes de $\mathcal{D}'$. Une distribution aléatoire est une application mesurable d'un espace probabilisé $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ dans $(\mathcal{D}', \mathcal{B})$; l'image de P par cette application est une mesure de probabilité sur $(\mathcal{D}', \mathcal{B})$ qui est appelée loi de la distribution aléatoire. $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ est appelé espace d'épreuves de la distribution aléatoire.

On dit qu'une suite $(X_n)_{n\in N}$ de distributions aléatoires converge presque sûrement vers la distribution aléatoire X si :

(1) $$\{\omega \mid X_n(\omega) \to X(\omega)\} \text{ est un élément de } \mathcal{B}.$$

(2) $$P\{\omega \mid X_n(\omega) \to X(\omega)\} = 1.$$

On dit qu'une suite $(\mu_n)_{n\in N}$ de mesures de probabilité converge en loi vers la mesure de probabilité μ si pour toute fonction f continue bornée sur $\mathcal{D}'$, la suite $\left(\int f\,d\mu_n\right)_{n\in N}$ converge vers $\int f\,d\mu$.

2. Propriétés de la convergence en loi.

Théorème. — *Soit $(\mu_n)_{n\in N}$ une suite de mesures de probabilité sur $(\mathcal{D}', \mathcal{B})$; les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(*a*) $\forall \varphi \in \mathcal{D}, \quad \int e^{i\langle\varphi, t\rangle} d\mu_n(t) \to \int e^{i\langle\varphi, t\rangle} d\mu(t)$;

(*b*) $\forall \varphi \in \mathcal{D}, \quad \int e^{i\langle\varphi, t\rangle} d\mu_n(t) \to \int e^{i\langle\varphi, t\rangle} d\mu(t)$,

de plus, la suite de fonctions sur $\mathcal{D}\left\{\varphi \to \int e^{i\langle\varphi, t\rangle} d\mu_n(t)\right\}_{n\in N}$ *est équicontinue en tout point de* $\mathcal{D}$;

(*c*) *la suite* $(\mu_n)_{n\in N}$ *converge en loi vers* μ;

(*d*) *il existe un espace polonais* P *et une application* g *continue bijective de* P *sur* $\mathcal{D}'$ *tels que la suite* $(\overset{-1}{g}(\mu_n))_{n\in N}$ *converge en loi vers* $\overset{-1}{g}(\mu)$;

(*e*) *il existe une suite* $(X_n)_{n\in N}$ *de distributions aléatoires de lois respectives* μ_n, *une distribution aléatoire* X *de loi* μ, *ayant même espace d'épreuves, telles que la suite* $(X_n)_{n\in N}$ *converge presque sûrement vers* X.

Remarque. — Des calculs de ([2]) liant le support d'une distribution aléatoire au module de continuité à l'origine de sa fonctionnelle caractéristique,

/

il résulte immédiatement que toute suite $(\mu_n)_{n\in\mathbb{N}}$ vérifiant (b) vérifie aussi :
(b') $\forall \varepsilon > 0$, $\exists$K *compact dans* $\mathcal{D}' \mid \forall n \in \mathbb{N}$, $\mu_n(K) \geqq 1 - \varepsilon$.

Démonstration. — On suit le schéma

$$a \Rightarrow (b) \Rightarrow \{(b') \text{ et } (c)\} \Rightarrow (d) \Rightarrow (e) \Rightarrow (a); \qquad (c) \Rightarrow (a).$$

On ne démontre ici que l'implication $\{(a) \Rightarrow (b)\}$.

L'hypothèse (a) entraîne que pour toute fonction f continue de type positif sur $\mathcal{D}'$, $\int f\, d\mu_n$ tend vers $\int f\, d\mu$. Soit alors (φ_k) une suite d'éléments de $\mathcal{D}$ convergeant vers zéro, on peut en extraire une suite partielle (φ_{p_k}) telle que $\sum_k \varphi_{p_k} \otimes \varphi_{p_k}$ soit un élément de $\mathcal{D}(\mathbb{R}^{2d})$. On pose

$$f(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_k \langle \varphi_{p_k}, t\rangle^2\right].$$

C'est bien une fonction continue de type positif sur $\mathcal{D}'$. Pour tout ε positif, il existe donc un entier k_0 tel que pour tout entier n, on ait

$$\int 1 - \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{k \geqq k_0} \langle \varphi_{p_k}, t\rangle^2\right] d\mu_n(t) \leqq \frac{\varepsilon}{2};$$

et en particulier, pour tout entier k supérieur à k_0 et tout entier n,

$$(3) \qquad \int 1 - \exp\left[-\frac{1}{2}\langle \varphi_{p_k}, t\rangle^2\right] d\mu_n \leqq \frac{\varepsilon}{2}.$$

L'hypothèse (non b) et les calculs du module de continuité à l'origine d'une fonction de type positif continue dans la limite inductive d'une suite d'espaces vectoriels topologiques localement convexes entraîneraient par ailleurs l'existence d'une suite (φ_k) d'éléments d'un $(\mathcal{D}_K)$ convergeant vers zéro, d'une suite partielle (μ_{n_k}) extraite de la suite (μ_n), d'un nombre η positif tels que, pour tout entier k,

$$(3') \qquad \operatorname{Re}\left[\int (1 - e^{i\langle \varphi_k, t\rangle})\, d\mu_{n_k}\right] \geqq \eta.$$

Les conclusions (3) et (3') se contredisent, d'où le résultat.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, 1, 1957, p. 64-87.

(2) R. A. Minlos, *Math. Statist. and Prob.*, 3, Providence, R. I., Amer. Math. Soc., 1962, p. 291-313.

(*Palais de l'Université*
Département de Mathématique, Strasbourg.)

ÉLASTICITÉ. — *Sur la résolution, en variable complexe, des deux problèmes fondamentaux de l'élastostatique plane.* Note (*) de M. **Claude Mathurin**, présentée par M. Henri Villat.

Cas du problème extérieur pour un contour analytique simple et des conditions aux limites analytiques.

1. Soient $d'^{\star}$ un contour analytique simple et d' le domaine extérieur (l'origine O n'appartient pas à $\bar{d}' = d' + d'^{\star}$). La transformation $z' = 1/z$ ramène les deux problèmes fondamentaux à la recherche du potentiel complexe $u(z)\bar{z} + v(z)$, u et v étant holomorphes dans d et (du/dz) (dv/dz) continues dans $\bar{d}$, satisfaisant les conditions aux limites sur $d^{\star}$:

Premier problème (charges données) :

$$\overline{u(z)} - \frac{z^2}{\bar{z}}\frac{du}{dz} + \frac{dv}{dz} = f(z); \tag{1}$$

Deuxième problème (déplacements des points de $d^{\star}$ donnés) :

$$-C\overline{u(z)} - \frac{z^2}{\bar{z}}\frac{du}{dz} + \frac{dv}{dz} = h(z), \qquad C = \frac{\lambda + 3\mu}{\lambda + \mu} > 1. \tag{2}$$

2. La seule différence avec le problème intérieur est que le coefficient de du/dz, au lieu d'être $\bar{z}$, est $-z^2/z$.

La théorie faite [1] pour le problème intérieur s'étend sans difficultés :

— réduction des équations (1) et (2) à la forme canonique, les deuxièmes membres devenant : $(z^2/\bar{z})(dF/dz)$ et $(z^2/\bar{z})(dH/dz)$, F et H étant holomorphes dans $\delta \supset \bar{d}$;

— définition inchangée des espaces vectoriels E et $\bar{E}$. Par contre, les opérateurs linéaires M et $H = \bar{M}M$ sont définis par

$$Mu = \bar{\varphi} \iff -\frac{z^2}{z}\frac{du}{dz} = \bar{\varphi} + h, \quad \forall z \in d^{\star} \qquad (\varphi \in E),$$

h, holomorphe dans $\delta \supset d$;

— le produit scalaire sur E restant le même, H est encore un opérateur intégral à noyau hermitien. Les valeurs propres sont positives, mais elles sont strictement supérieures à 1 et z n'est plus fonction propre.

En effet :

$$\frac{-z^2}{\bar{z}}\frac{du}{dz} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}\bar{u} + h \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{\lambda}}\iint_d \left|\frac{du}{dz}\right|^2 d\sigma = \iint_d \frac{z^2}{\bar{z}^2}\left(\frac{du}{dz}\right)^2 d\sigma \Rightarrow \lambda > 1.$$

Il en résulte que l'équation de Fredholm sur HE, d'inconnue u, donc le problème lui-même, a toujours, même dans le cas des charges données, une solution et une seule.

3. La représentation conforme : $z = \omega(Z)$ de d sur D [$\omega(0) = 0$; $\omega'(0)$ réel positif], permet à la fois de condenser les problèmes intérieur et extérieur relatifs à d, et de caractériser les difficultés techniques de résolution.

En effet, en passant dans le plan des Z, on peut désigner par M_p l'opérateur appliquant E dans $\overline{E}$, défini par

$$\overline{\varphi} = M_p u \iff \overline{p(Z)}\frac{du}{dZ} = \overline{\varphi(Z)} + p(Z), \quad \forall Z \in D^*,$$

p est ainsi définie : soit F une fonction holomorphe au voisinage de D^*. On peut la décomposer canoniquement en

$$\forall Z \in D^*: \quad F(Z) = \overline{p(Z)} + q(Z)$$

p et q holomorphes dans $\overline{D}$, $p(0) = 0$.

Dans le cas du problème intérieur :

$$F(Z) = \frac{\overline{\omega}\left(\frac{1}{Z}\right)}{\omega'(Z)};$$

Dans le cas du problème extérieur :

$$F(Z) = \frac{-\omega^2(Z)}{\overline{\omega}\left(\frac{1}{Z}\right)\omega'(Z)}.$$

Ce sont les singularités dans D de $\overline{p}(1/Z)$ [$p(Z)$ est holomorphe, comme ω, pour $|Z| < a$, $a > 1$] qui caractérisent l'espace H_pE. Si ω est rationnelle, dans le cas du problème extérieur, la dimension n de H_pE est égale au nombre de zéros dans D de $\overline{\omega}(1/Z)$.

4. *Exemples*. — *a*. d^* est le limaçon de Pascal défini par

$$z = Z + mZ^2 \qquad \left(0 < m < \frac{1}{2}\right).$$

Comme $\overline{\omega}(1/Z) = (m + Z)/Z^2$ a un seul zéro dans D, la dimension de HE est 1. Le spectre de H est défini par le vecteur propre $Z/(1 + mZ)$, de valeur propre : $(1 - 2m^2)^2/m^4$.

b. n étant un entier positif quelconque, d'^* est défini par

$$z' = Z' + \frac{k}{nZ'^n} \qquad (0 < k < 1);$$

$n = 1$: ellipse;
$n = 2$: triangle équilatéral avec congé d'angles [2];
$n = 3$: carré avec congé d'angles.

La transformation $z' = 1/z$, $Z' = 1/Z$ définit d^* par

$$z = \frac{Z}{1 + \frac{k}{n}Z^{n+1}}.$$

Pour $n \leqq 2$, $p(Z) = 0$.

Pour $n > 2$, $p(Z) = -(k/n)\, Z^{n-2}$.

Il en résulte que pour $n \leqq 2$, HE a la dimension zéro, c'est-à-dire que la réduction canonique du second membre de (1) ou (2) suffit à résoudre le problème.

Pour $n > 2$, la dimension de HE est $n - 2$. En particulier, pour $n = 3$ (carré), le spectre de H est défini par le vecteur propre Z, de valeur propre $9/k^2$.

Pour n pair quelconque, à la valeur propre

$$\lambda = \frac{n^2}{k^2 p (n - p - 2)} \qquad \left(1 \leqq p \leqq \frac{n-2}{2}\right),$$

sont associés les vecteurs propres normalisés

$$\pm \frac{Z^p}{\sqrt{2p}} + \frac{Z^{n-p-2}}{\sqrt{2(n-p-2)}}.$$

Pour n impair quelconque, aux vecteurs propres et valeurs propres précédents, obtenus pour $p \leqq (n-3)/2$, il faut adjoindre le vecteur propre $\{ Z^{n-1/2}/\sqrt{(n-1)/2}$, de valeur propre : $\lambda = \{2n/[k(n-1)]\}^2$.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) C. Mathurin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2871 ; 252, 1961, p. 843.

(2) R. Legendre, *Emploi des fonctions biharmoniques complexes à la résolution des problèmes de l'élastostatique* (*Bull. S. F. M.*, n° 8, 1953).

(*Laboratoire de Mécanique de la Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

HYDRODYNAMIQUE. — *Interprétation théorique de l'évolution du plasma créé par focalisation d'un faisceau laser dans l'air.* Note (*) de M. **Jean-Louis Champetier**, transmise par M. Francis Perrin.

La zone ionisée est constituée par une onde de détonation, suivie d'une onde de détente, d'une discontinuité de contact et d'une onde de choc. L'influence du mouvement latéral est étudiée.

L'évolution de la zone lumineuse du plasma créé par focalisation d'un faisceau laser se décompose en deux [1] : une première phase qui dure environ 30 ns, l'air absorbe l'énergie lumineuse fournie par le laser, une seconde phase où le plasma créé se refroidit. Nous nous proposons d'interpréter la première phase selon un modèle suggéré par MM. Ramsden et Savic [2].

Modèle unidimensionnel. — L'origine des temps est celui où la zone ionisée commence à croître. Nous suivons les phénomènes jusqu'à un instant θ caractérisé par une discontinuité de la vitesse de croissance de la boule [1].

Nous pouvons admettre que le parcours moyen des photons dans le plasma est petit [[3], [4]]. L'énergie fournie par le laser sera absorbée par une couche d'épaisseur h, petite, et servira à entretenir une onde de choc.

Prenons un référentiel lié à cette onde de choc (*fig.* 1) et supposons l'absorption linéaire $I = I_1[1-(x/h)]$ pour $0 < x < h$ où I_1 est la proportion d'énergie incidente absorbée. Par unité de temps et de surface, l'énergie absorbée dans dx est $I_1(dx/h)$.

En régime stationnaire et unidimensionnel on a

$$\rho v = \rho_1 V_1 \qquad \text{(conservation de la masse)}; \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(p + \rho v^2) = \begin{cases} \dfrac{1}{c}\dfrac{I_1}{h} & (0 < x < h) \\ 0 & \text{ailleurs}; \end{cases} \qquad \text{(conservation du moment)}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\rho v\left(w + \frac{1}{2}v^2\right)\right] = \begin{cases} \dfrac{I}{h_0} & (0 < x < h) \\ 0 & \text{ailleurs}; \end{cases} \qquad \text{(conservation de l'énergie)}, \tag{3}$$

$$V_2 = C_2 \qquad \text{(condition de Chapman-Jouguet)}. \tag{4}$$

Dans la zone ionisée le gaz est un gaz monoatomique puisqu'au moins dissocié. Donc l'enthalpie par unité de masse est

$$w = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{p}{\rho}, \tag{5}$$

la vitesse du son

$$c = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}, \qquad \text{avec } \gamma = \frac{5}{3}. \tag{6}$$

Le système d'équations (1), (2), (3), (4), (5), (6), compte tenu du fait que p_1 et I_1/C sont négligeables vis-à-vis de $\rho_1 V_1^2$ donnent

(7) $$V_1 = \left[2(\gamma^2 - 1)\frac{I_1}{\rho_1}\right]^{\frac{1}{3}},$$

(8) $$\rho_2 = \frac{\gamma + 1}{\gamma}\rho_1,$$

(9) $$p_2 = \left[\frac{2(\gamma^2 - 1)}{(\gamma + 1)^{\frac{3}{2}}} I_1\sqrt{\rho_1}\right]^{\frac{2}{3}},$$

(9') $$T_2 = \frac{\mathcal{M}}{x_2 N k}\frac{\gamma}{(\gamma + 1)^2}\left[2(\gamma^2 - 1)\frac{I_1}{\rho_1}\right]^{\frac{2}{3}},$$

(10) $$V_2 = C_2 = \frac{\gamma}{\gamma + 1}V_1, \qquad U_2 = V_1 - V_2 = \frac{V_1}{\gamma + 1};$$

$\mathcal{M}$, masse moléculaire; N, nombre d'Avogadro; k, constante de Boltzman; $x_2 = n_2/n_0$ où n_0 est le nombre de particules initiales et n_2 le nombre

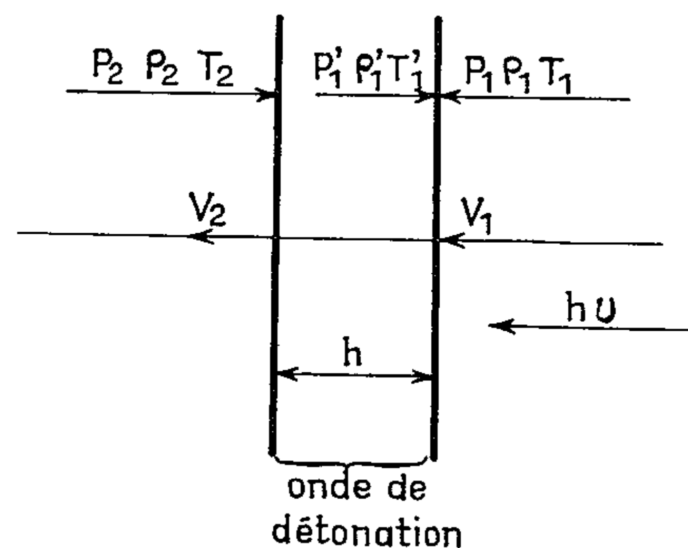


Fig. 1.

de particules dans les conditions (2), U_2, vitesse particulaire dans le système du laboratoire.

De plus

(11) $$\rho'_1 = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\rho_2 = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}\rho_1, \qquad p'_1 = 2p_2, \qquad T'_1 = \frac{2(\gamma - 1)}{\gamma}\frac{x_2}{x'_1}T_2.$$

Les formules (7) et (9) s'écriront avec $\gamma = 5/3$,

(7') $$V_1 = 1,53\left[\frac{I_1}{\rho_1}\right]^{\frac{1}{3}},$$

(9') $$T_2 = 4,8.10^{-9}\frac{\mathcal{M}}{x_2}\left[\frac{I_1}{\rho_1}\right]^{\frac{2}{3}}$$

en unité C. G. S.

L'étude complète montre que l'onde de détonation est suivie d'une onde de détente AB, une discontinuité de contact C et une onde de choc D (*fig.* 2). Notons que par rapport au laboratoire la vitesse du pied de l'onde de détente est $V_B = 0,4\,V_1$.

De ce modèle on peut retenir les faits suivants :

— Si l'on suppose les particules trois fois ionisées, (9) donne $T_2 = 1,3.10^6$ °K. Le volume initial de la boule était 10^{-2} mm³, le volume de gaz à la température T_2 est certainement inférieur à 10^{-2} mm³.

— Vu le polaroïd utilisé, les photographies ne montrent que les parties les plus lumineuses de la boule. Comme le rayonnement émis est proportionnel à $\rho^2 \sqrt{T}$ et que cette quantité passe de 1 à 0,08 entre le début de la boule et le pied de l'onde de détente, on peut admettre que la face

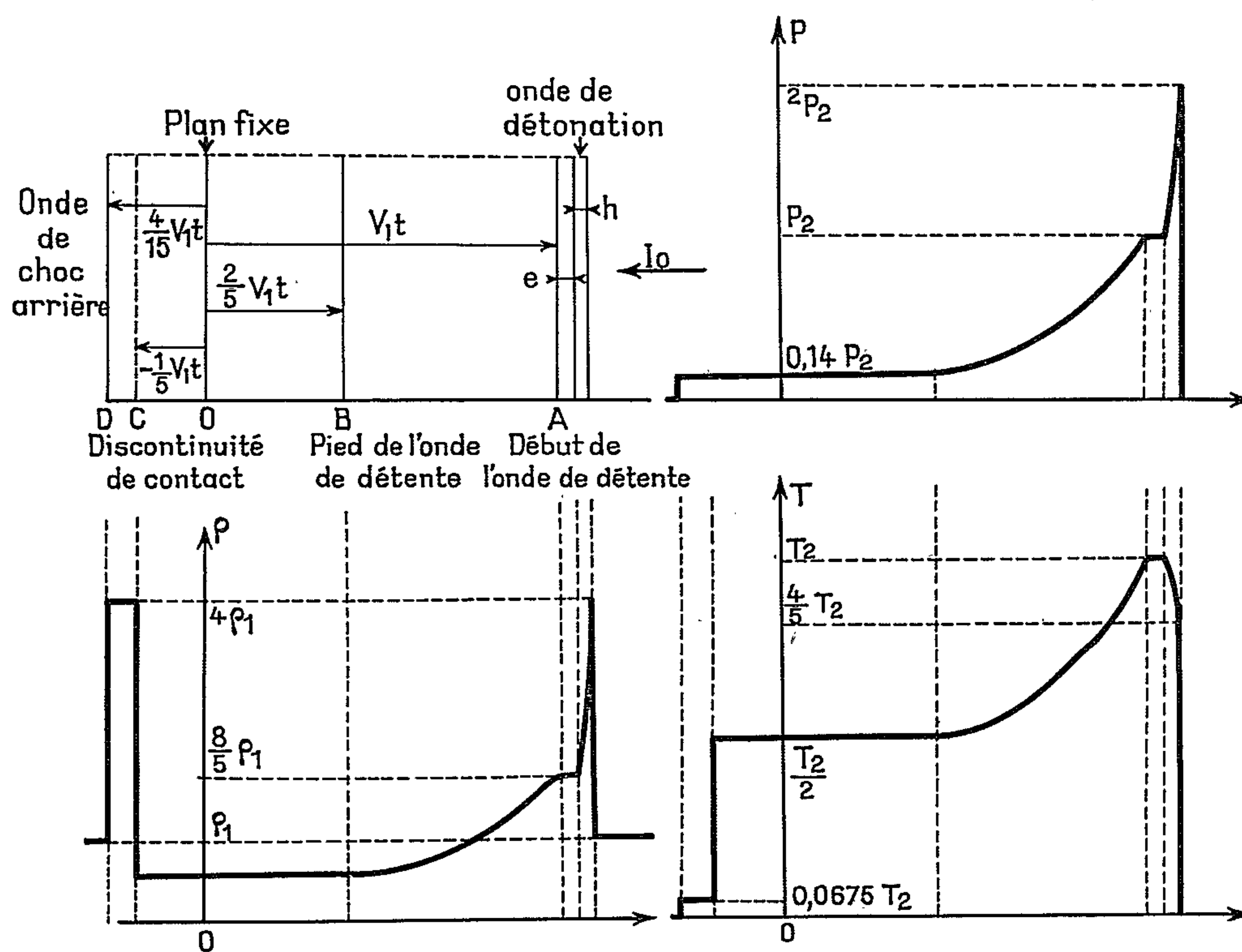


Fig. 2.

arrière « vue » de la boule est le pied de l'onde de détente AB. Or le modèle précédent montre que ce pied se dirige vers le laser à la vitesse $U_B = 0,4$ cm/s en accord avec le résultat expérimental.

— A l'échelle de temps considérée, on peut parler de température puisque les temps d'équipartition de l'énergie entre électrons et ions sont dans notre cas :

$$\theta_{ii} < 10^{-10}\,\text{s}, \qquad \theta_{ee} < 4.10^{-13}\,\text{s}, \qquad \theta_{ie} < 3.10^{-10}\,\text{s}.$$

— Si le faisceau était parfaitement conique l'évolution de la face avant serait en $t^{3/5}$. Ce n'est pas notre cas.

— (9) définit la température de façon implicite, d'une part parce que x_2 est fonction de T et d'autre part parce que $I_1 = (1 - \tau)\,I_0$ où I_0 est l'inten-

sité incidente et τ le coefficient de transmission. Or τ dépend de T. Si l'on connaît I, expérimentalement on en déduit T. Si l'on veut prévoir la température pour un laser dont on connaît I_0, il faut connaître $\tau(T)$. Si l'on admet que l'absorption se fait par Bremsstrahlung inverse multiple T est proportionnel à $I_0^{1/3}$.

Influence de l'écoulement latéral. — Si l'on admet que la tranche de gaz succédant à l'onde de détonation est beaucoup plus influencée par l'expansion latérale que longitudinale, on peut avoir une idée de l'influence de cette expansion sur les caractéristiques de la boule, on supposera ρ, pT uniformes dans une tranche dx perpendiculaire à l'axe. On a alors les équations de conservation suivantes :

$$\frac{\partial V}{\partial t} + V\frac{\partial V}{\partial t} = 0, \qquad \frac{d\rho}{dt} + \rho\frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\rho V}{r} = 0, \qquad \frac{d}{dt}\frac{3}{2}NkT + \frac{d}{dt}\int_0^R 2\pi r\,dr\,\rho V^2 = -2\pi R\dot{R}p,$$

avec les conditions initiales :

$$\rho = \frac{\gamma+1}{\gamma}\rho_1 \qquad V = U_2 = \frac{V_1}{\gamma+1}, \qquad R = r_0,$$

en posant $u = R/r_0$, on obtient

$$u = \alpha t + 1, \qquad \rho = \frac{\gamma+1}{\gamma}\rho_1\frac{1}{u^2}, \qquad T = \frac{T_2}{u^{\frac{4}{3}}}, \qquad \text{avec} \quad \alpha = \frac{V_1}{(\gamma+1)\,r_0}.$$

Dans le cas étudié, $\alpha = 3{,}5.10^8$ d'où la vitesse d'expansion latérale $V_b = r_0\alpha = 3{,}75.10^6$ cm/s en accord avec l'expérience.

D'autre part ce modèle rend compte de la linéarité de l'expansion. Au temps θ, $u = 4{,}75$ d'où $T = 160\,000$°K. Si l'on tient compte d'un facteur 2 dû à l'expansion longitudinale $T(\theta) \simeq 80\,000$°K.

Conclusion. — Des considérations hydrodynamiques simples rendent compte de beaucoup de résultats expérimentaux.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) F. Floux et P. Veyrie, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3771.
(2) S. A. Ramsden et P. Savic, *Nature*, 203, 1964, p. 1217.
(3) P. Nelson, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2185.
(4) M. Berry, Y. Durand, P. Nelson et P. Veyrie, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2401.

(*C. E. A. Centre d'Études de Limeil,*
B. P. n° 27, *Villeneuve-Saint-Georges, Seine-et-Oise.*)

HYDRODYNAMIQUE. — *Étude de la stabilité d'un écoulement diphasique unidimensionnel entre deux plaques planes parallèles à l'aide du critère de Nyquist.* Note (*) de MM. **Jean Bataille** et **Bernard Le Fur**, transmise par M. Henri Villat.

1. L'étude faite par G. I. Taylor (1) de ce problème est reprise en introduisant d'autres termes et en assimilant la réponse du système hydrodynamique à celle d'un servomécanisme. Considérons entre deux plaques planes parallèles verticales, d'écartement h, deux fluides non miscibles 1 et 2 séparés par un front dont le contour apparent (F) dans la direction Fz perpendiculaire aux plaques est rectiligne et horizontal. Le fluide 2 déplace le fluide 1 à la vitesse moyenne U dans la direction verticale ascendante Fx. Le système de référence choisi est le système Fxyz lié au front. On désigne par μ_i, ρ_i et $p_i(x, y, z, t)$ la viscosité, la masse volumique, la pression locale du fluide 1. On définit, d'autre part, la pression motrice

$$\hat{p}_i = p_i + \rho_i g x.$$

2. On sait que dans la mesure où le profil des vitesses locales est de Poiseuille, p_i est indépendant de z et que la moyenne $\vec{V}_i$ de la vitesse prise perpendiculairement aux plaques est donnée par

$$\vec{V}_i = -\frac{h^2}{12\mu_i}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\hat{p}_i. \tag{1}$$

De la conservation de la masse, on déduit

$$\Delta \hat{p}_i = 0. \tag{2}$$

Le schéma utilisé par Taylor consiste à supposer que le profil des vitesses locales est parabolique jusque sur le front séparant les deux fluides et à admettre que sur (F), le saut de pression est égal à la pression capillaire p_c, due à la tension interfaciale T des deux fluides (*fig.* 1).

En fait, dans une zone située de part et d'autre du ménisque, qu'on peut montrer être de l'ordre de $2\,h$ (2), l'écoulement est tridimensionnel : dans cette région, la pression n'est pas indépendante de z et sa moyenne p_m a plutôt l'allure indiquée sur la figure 1. Nous admettrons comme Taylor que le profil des vitesses est de Poiseuille et la répartition de pression moyenne, linéaire jusque sur (F), mais, afin d'approcher davantage la réalité, nous tiendrons compte des effets tridimensionnels au voisinage du front en supposant que tout se passe comme si le saut de pression p_c était augmenté de deux pertes de charge singulières p_{s1} et p_{s2} telles que

$$p_{si} = \frac{k_i \mu_i U}{h}. \tag{3}$$

L'évaluation de ces pertes de charge a été faite dans la référence (2).

Il est clair que si les paramètres $\mu_1 U/T$ et $\mu_2 U/T$ sont très petits, les effets capillaires sont beaucoup plus importants que les effets visqueux et qu'alors

$$\frac{p_c}{p_c + p_{s1} + p_{s2}} \simeq 1. \tag{4}$$

Si le front (F) se déforme, nous supposerons que les pertes de charge singulières p_{si} sont de la forme

$$p_{si} = \frac{k_i \mu_i V_{fn}}{h}. \tag{5}$$

où V_{fn} est la composante normale au front de la vitesse $\vec{V}_f$ de ce dernier. k_i, coefficient constant tout le long du front déformé, sera pris égal à la

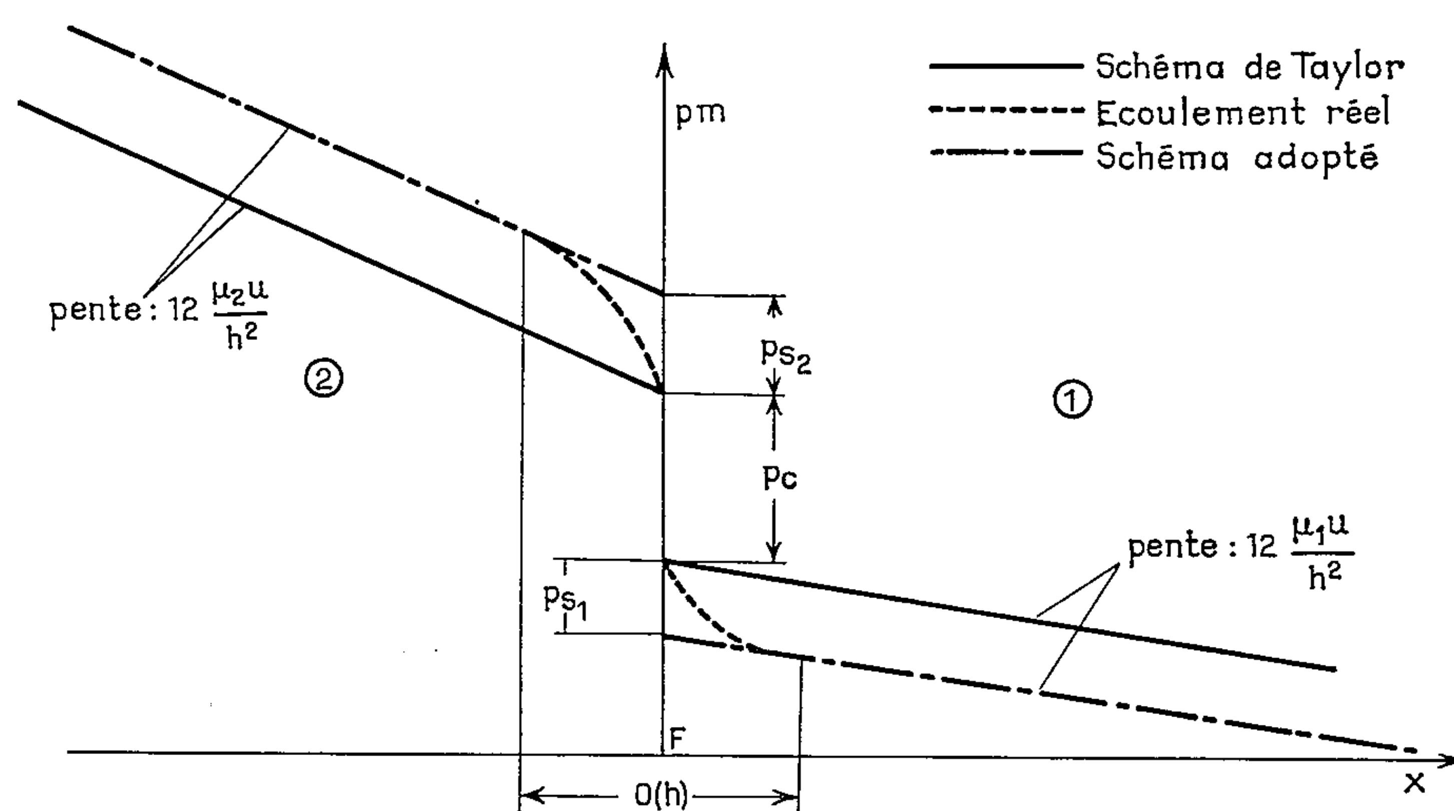


Fig. 1.

valeur calculée lorsque (F) est rectiligne. Cette hypothèse implique que l'étude ultérieure de la stabilité ne sera valable que pour des perturbations de longueur d'onde λ suffisamment grandes devant h.

D'autre part, il est raisonnable d'admettre, étant donnée la variation de l'angle de contact et des contraintes normales visqueuses à l'interface avec la vitesse, que la courbure $1/R'$ du ménisque est fonction de la vitesse locale du front. Au voisinage de la vitesse U d'avancement du front stable, on peut prendre une fonction linéaire

$$\frac{1}{R'} = A(V_{fn} - U) + \frac{1}{R'_0}. \tag{6}$$

La courbure algébrique $1/R'$ est comptée positivement si le ménisque est bombé vers le fluide 1. $1/R'_0$ est la courbure du ménisque à la vitesse U. A est une constante que l'expérience montre être positive.

3. Introduisons, à partir du temps $t = 0$, une répartition de pressions de perturbation $a\varpi(y, t)$ à l'interface (F), telle que $\varpi(y, t)$ tende vers zéro

quand $|y|$ tend vers l'infini, a étant un paramètre infiniment petit. Le front (F) se déforme et son équation s'écrit

$$x = a x'_F(y, t), \tag{7}$$

avec

$$x'_F(y, 0) = 0. \tag{8}$$

L'étude de la stabilité est faite au premier ordre par rapport à l'infiniment petit principal a. On a

$$\hat{p}_i = \hat{P}_i + a\hat{p}'_i, \tag{9}$$

où $\hat{P}_i$ est la pression motrice de l'écoulement stable et $\hat{p}'_i$ la pression motrice de perturbation.

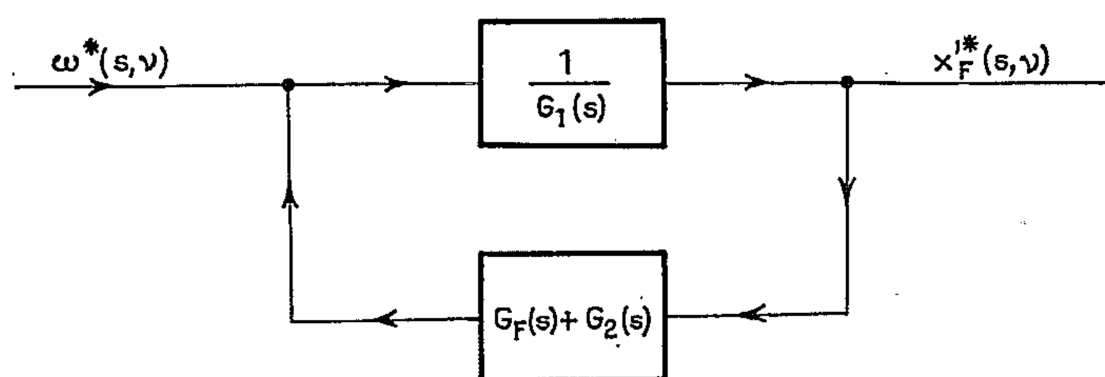


Fig. 2.

La continuité de la vitesse normale au front impose

$$\frac{\partial \hat{p}'_i}{\partial x}(0, y, t) = -\frac{12\mu_i}{h^2}\frac{\partial x'_F}{\partial t}. \tag{10}$$

L'équibre des contraintes normales au front se traduit par :

$$\hat{p}'_2(0, y, t) - \hat{p}'_1(0, y, t) + \frac{12\,U}{h^2}(\mu_1 - \mu_2)\,x'_F(y, t) = \frac{k_1\mu_1 + k_2\mu_2}{h}\frac{\partial x'_F}{\partial t} - T\frac{\partial^2 x'_F}{\partial y^2} + AT\frac{\partial x'_F}{\partial t} + g(\rho_2 - \rho_1)\,x'_F(y, t) - \varpi(y, t). \tag{11}$$

D'autre part, $\hat{p}'_i$ tend vers zéro quand $|x|$ ou $|y|$ tendent vers l'infini. Introduisons $x'^{*}_F(\nu, s)$, $\varpi^{*}(\nu, s)$, $\hat{p}'_i(x, \nu, s)$, doubles transformées de Fourier par rapport à y et de Laplace par rapport à t, de $x'_F(y, t)$, $\varpi(y, t)$, $\hat{p}'_i(x, y, t)$. En tenant compte de (2), (8), (9), (10) et (11), on trouve la relation

$$x'^{*}_F(\nu, s)\left\{\left(\frac{12}{|\nu|h^2} + \frac{k_1}{h}\right)\mu_1 s - \frac{12\,U}{h^2}\mu_1 - \rho_1 g + \left(\frac{12}{|\nu|h^2} + \frac{k_2}{h}\right)\mu_2 s + \frac{12\,U}{h^2}\mu_2 + \rho_2 g + ATs + \nu^2 T\right\} = \varpi^{*}(\nu, s). \tag{12}$$

Pour chaque nombre d'onde ν, on est donc ramené à l'étude de la stabilité d'un système asservi du premier ordre, schématisé sur la figure 2 dont l'entrée est $\varpi^{*}(\gamma, s)$ et la sortie $x'^{*}_F(\nu, s)$ et la fonction de transfert

$$H(s) = \frac{1}{G_1(s) + G_2(s) + G_F(s)}, \tag{13}$$

où

$$G_i(s) = \left(\frac{12}{|\nu| h^2} + \frac{k_i}{h}\right)\mu_i s + (-1)^i \frac{12\,U}{h^2}\mu_i - \rho_i g,$$

et

$$G_F(s) = ATs + \nu^2 T.$$

Les fonctions G_1, G_2, G_F caractérisent les actions respectives du fluide 1, du fluide 2 et du front (F).

L'étude de la stabilité d'un tel système peut se faire à l'aide du critère de Nyquist (3). A chaque nombre d'onde ν correspond un lieu de Nyquist qui est un cercle centré sur l'axe réel. Tant que ce cercle n'entoure pas le point d'abscisse — 1 de l'axe réel, l'asservissement est stable; en traduisant cette condition, on retrouve les critères de stabilité établis par Taylor (1) et par Chuoke (4).

L'introduction des termes de perte de charge singulière et de variation de la courbure du ménisque n'altèrent pas ces critères; mais ils modifient la fonction de transfert $H(s)$, donc l'amplification des différents nombres d'onde.

4. *En conclusion*, on voit sur cet exemple simple, qu'on peut ramener l'étude de la stabilité d'une certaine classe d'écoulements avec front à celle d'un servomécanisme. Cette analogie permet d'utiliser le formalisme et les théories des asservissements.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) G. I. Taylor et P. G. Saffman, *Proc. Roy. Soc.*, A, 245, p. 312.

(2) J. Bataille, *Rapport du Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S.*, 65-6.

(3) J. C. Gille, P. Decaulne et M. Pellegrin, *Théorie et calcul des asservissements*, Dunod, Paris, 1964.

(4) Chuoke, Van Meurs et Van der Poel, *Trsns. A. I. M. E.*, 1959, p. 184.

(*Institut de Mécanique, Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris.*)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur l'observation d'une phase transitoire dans l'établissement du régime de frottement du saphir sur l'aluminium.* Note (*) de MM. **Michel Barquins** et **Robert Courtel**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a étudié, à l'aide du tribomètre I. S. M. C. M.-C. N. R. S., le frottement à sec d'une bille de saphir sur un monocristal d'aluminium, et constaté l'existence d'une période « d'induction » dans le phénomène de transfert de l'aluminium sur le saphir; cette période peut être reliée à la phase de traversée de la couche d'oxyde, présente sur l'aluminium.

Le microtribomètre I.S.M.C.M.-C.N.R.S. (1), (2), mesure, par l'intermédiaire d'une lame élastique, la force d'entraînement par une surface en mouvement, d'un frotteur préalablement chargé. A l'aide de cet appareil, nous avons examiné le cas d'une bille de saphir polie (diamètre : 1 mm) glissant

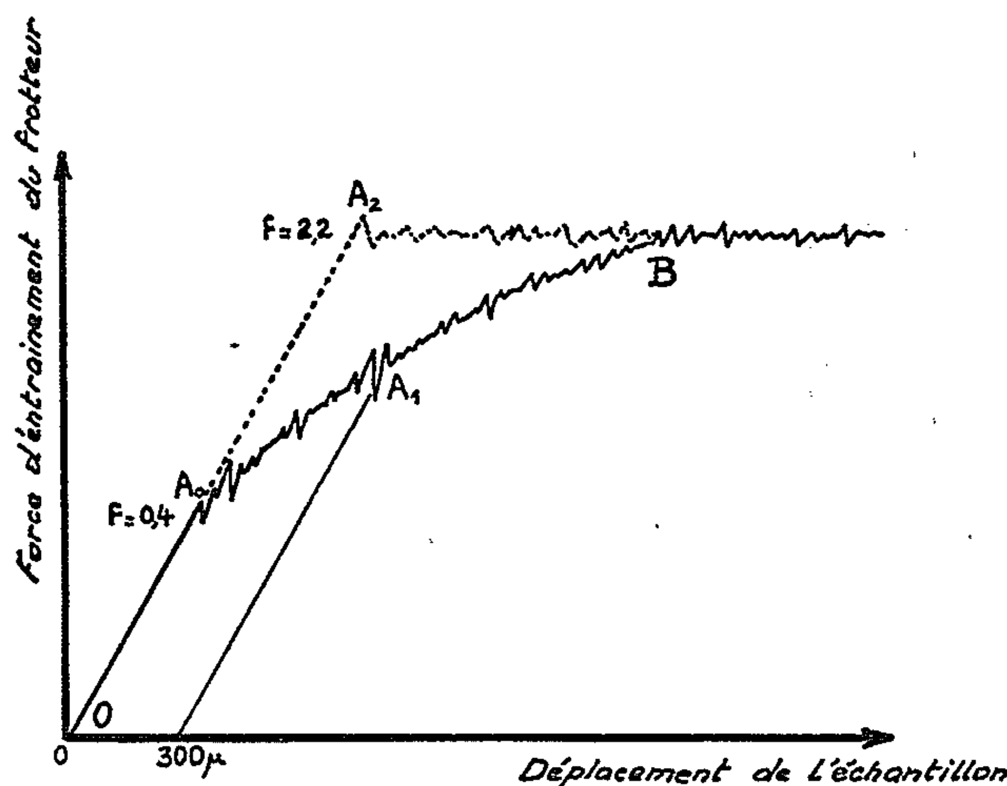


Fig. 1.

sur une face (001), d'un monocristal d'aluminium (c. f. c.), animé d'une vitesse de 100 μ/s; la charge pouvait varier de 10 à 300 gf : les surfaces étaient maintenues exemptes de contamination.

La courbe d'enregistrement de la force d'entraînement du frotteur, en fonction du déplacement de la surface (*fig.* 1) présente d'abord une partie quasi rectiligne OA_0, correspondant à la période de tension de la lame élastique, pendant laquelle le frotteur n'effectue qu'un déplacement relatif imperceptible [déplacement préliminaire (1), (2)].

Le début du glissement proprement dit (point A_0) coïncide avec l'apparition de décrochements irréguliers sur la courbe. La valeur de la force se stabilise ensuite progressivement (branche A_0A_1B). L'examen microscopique de la bille montre alors que la partie avant de sa surface frottante

s'est recouverte d'aluminium. Par contre, en reprenant l'expérience avec un frotteur ainsi contaminé, on constate que la courbe ne comporte plus le régime transitoire A_0A_1B, la valeur définitive de la résistance au frottement étant atteinte aussitôt terminée la période de tension de la lame (point A_2), qui a lieu sans mouvement relatif notable des surfaces.

Le cas représenté par la figure 1 est celui d'une bille de saphir, chargée sous 150 gf, à l'état propre pour la branche OA_0A_1B, à l'état contaminé pour la branche OA_0A_2B. On a noté, sur la figure, les valeurs du coefficient de frottement correspondant aux points A_0 et A_2.

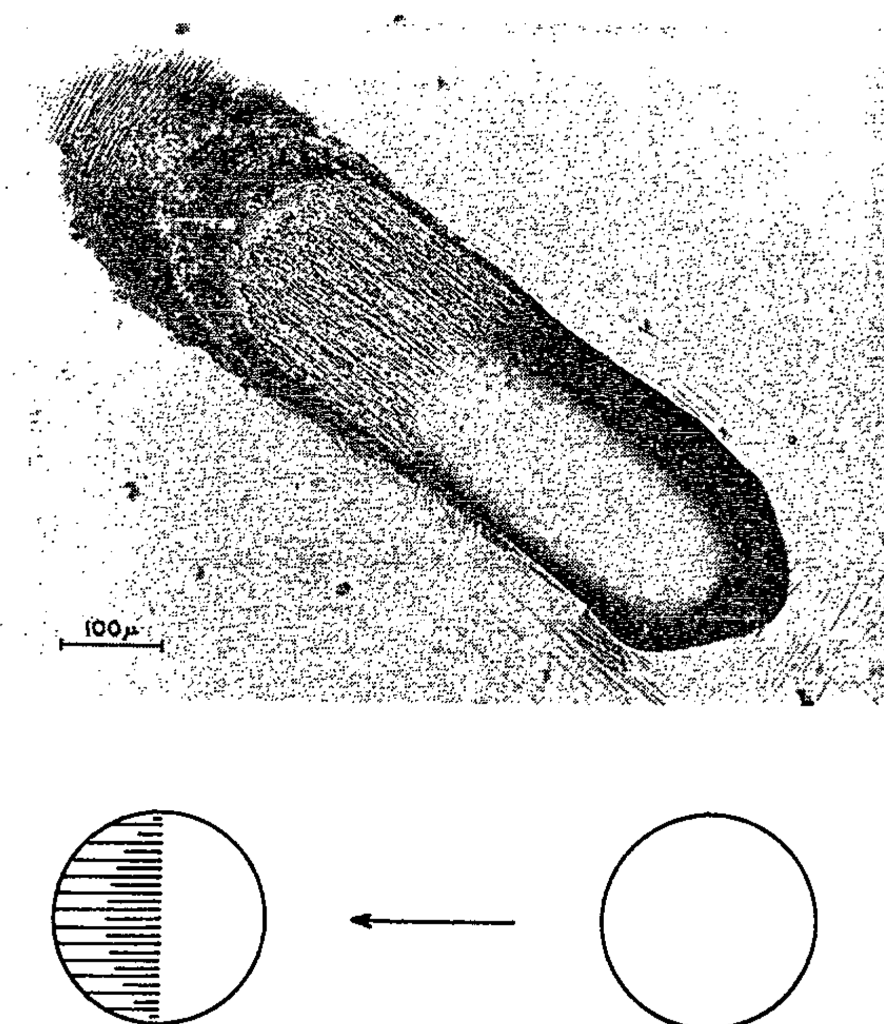


Fig. 2.

L'observation de la trace laissée par le frotteur est très significative. On voit sur la figure 2 la trace d'un déplacement de 500 μ dans la direction [110], le frotteur étant chargé sous 300 gf. On note la présence de rayures, couvrant toute la largeur de la trace, mais n'apparaissant brusquement qu'après un parcours d'environ 300 μ; les dégradations sont amorcées quelque 50 μ avant.

Il est très remarquable que cette distance allant de 250 à 300 μ se retrouve quelle que soit la direction suivie sur la face (001), ainsi d'ailleurs que sur les autres faces cristallines, dès l'instant où l'on utilise une charge bien déterminée; elle correspond à la branche A_0A_1 de la courbe (*fig.* 1).

A titre de confirmation de cet effet, la figure 3 montre le phénomène qui se produit quand on réalise un déplacement de 500 μ sous la même charge de 300 gf, dans la direction $[1\bar{1}0]$ perpendiculaire à la précédente, avec la bille de saphir, partiellement contaminée par le déplacement de

la figure 2, mais sans modifier l'orientation de la bille. Alors que les arrachements commencent immédiatement dans la moitié de trace correspondant au dépôt d'aluminium, l'autre moitié n'est abîmée qu'après un parcours

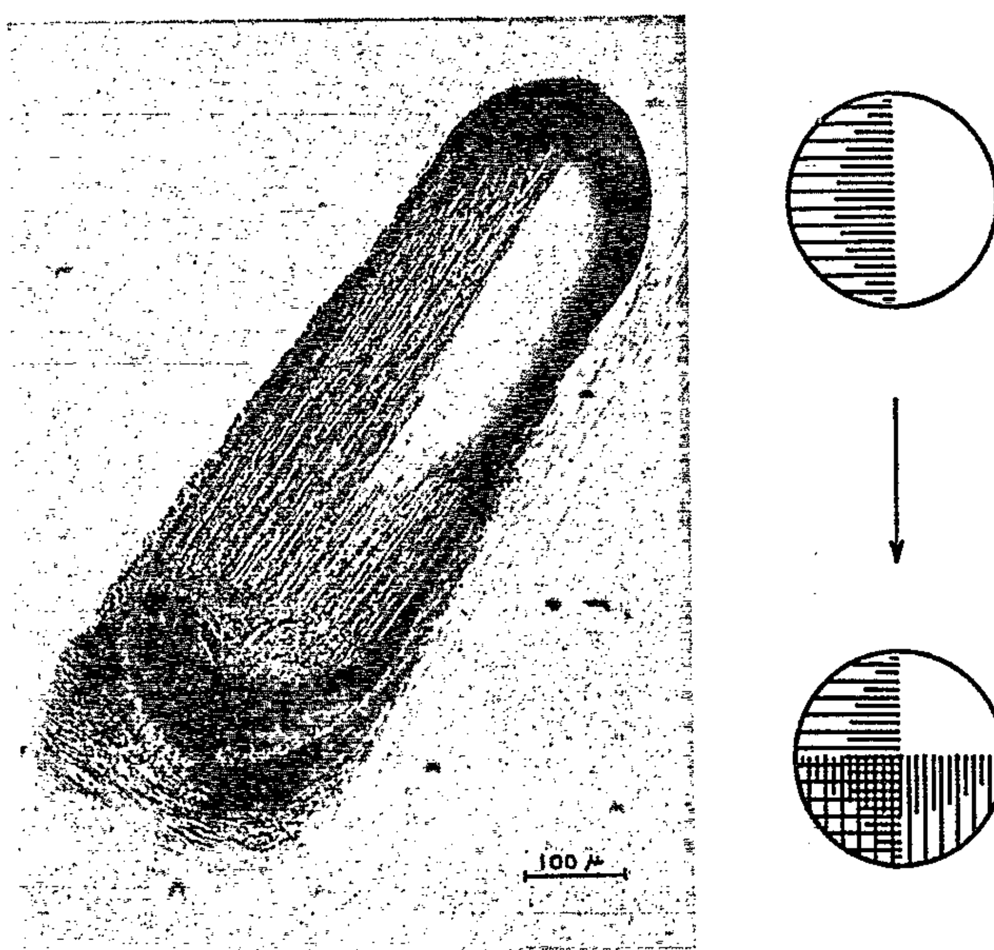


Fig. 3.

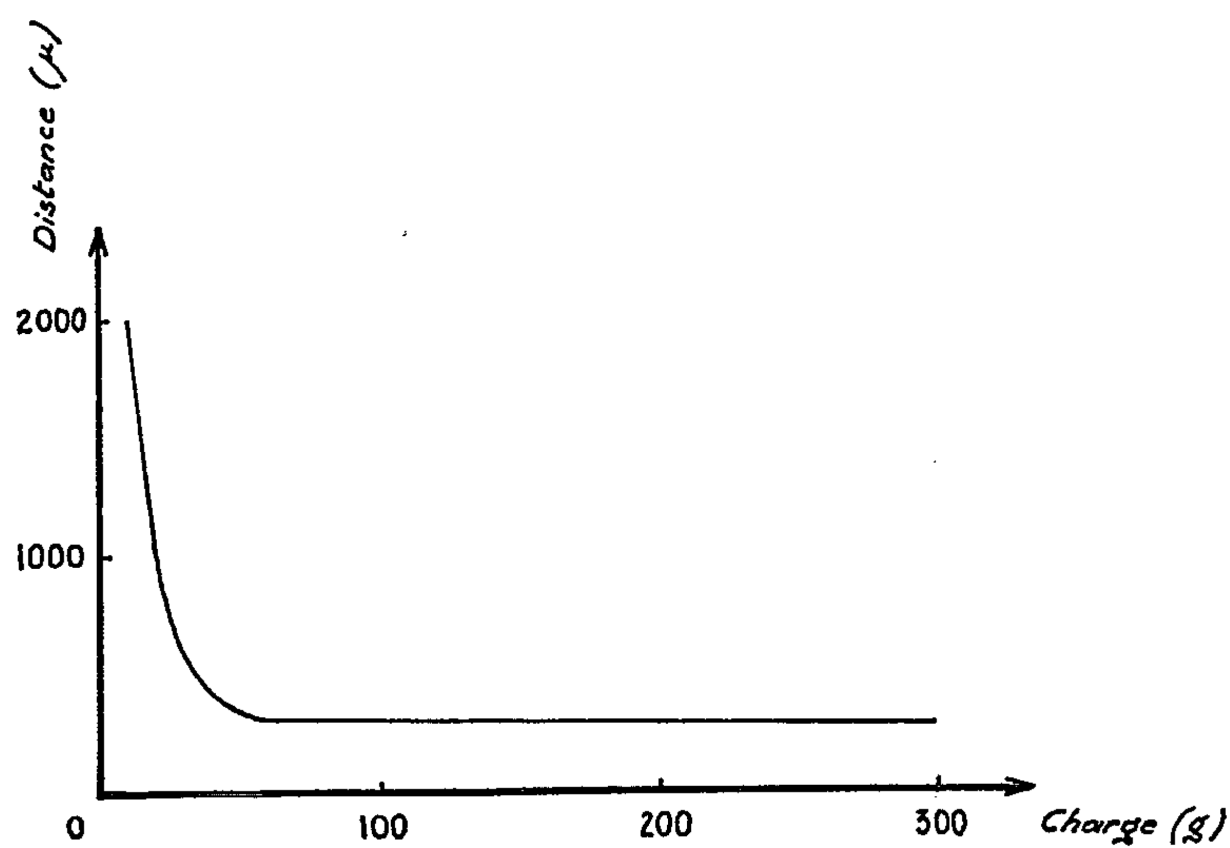


Fig. 4.

d'environ 300 µ. (Pour chacune des deux traces, nous avons schématisé l'état de la zone de contact de la bille avant et après déplacement.)

Lorsqu'on remplace la bille de saphir par une bille de même diamètre en acier poli, on retrouve exactement les mêmes phénomènes; en particulier, les distances sont conservées pour les mêmes charges.

L'interprétation la plus plausible de ces observations est que le passage d'un régime de frottement à l'autre doit s'effectuer à l'occasion de la traversée de la couche d'oxyde, protégeant le métal, qui se forme dans l'air après les opérations de polissage mécanique et électrolytique. Cette hypothèse est confirmée par la détermination de la résistance de contact : on constate que celle-ci commence à diminuer en A_0 pour s'annuler pratiquement en B.

La résistance mécanique de la couche d'oxyde, mesurée par le parcours nécessaire pour atteindre le début du régime des arrachements visibles (point A_1), est fonction de la charge (*fig.* 4). Elle est aussi fonction de son épaisseur, qui dépend du temps écoulé après le polissage électrolytique. Au départ, nous avons le contact saphir/alumine, ensuite alumine/alumine, et finalement aluminium/aluminium.

On savait depuis longtemps (3) que les couches d'oxyde pouvaient offrir une résistance variable selon leur nature et les charges appliquées, mais à notre connaissance, c'est la première fois qu'on décrit la phase transitoire qui conduit à la rupture complète de cette couche protectrice.

Il serait intéressant que ces expériences soient reprises dans le vide et l'ultra-vide, où l'on serait en mesure de contrôler plus efficacement, au départ, l'état physicochimique de la surface frottée.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) R. Courtel, *Vibrations normales aux surfaces, causées par le frottement sur les métaux à sec. Rôle du bourrelet frontal* (*Métaux, corrosion, industries*, 1, nº 473, 1965, p. 1-18 et 2, nº 474, 1965, p. 65-89).

(2) R. Courtel, *Modes d'intervention de la troisième dimension dans les processus de frottement intermétallique. Rôle du bourrelet frontal* (*B. I. S. T. du C. E. A.*, 2, nº 90, 1965, p. 3-31).

(3) F. P. Bowden et D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, I, 1950.

(*Centre technique d'analyse des surfaces de frottement, C. N. R. S.,*
Laboratoires de Bellevue,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

AUTOMATIQUE. — *Une méthode de construction des systèmes asservis optimaux en boucle fermée.* Note (*) de M. **Menachem Sidar**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une solution pour la construction des systèmes de contrôle optimaux, utilisant les techniques du calcul variationnel, est présentée dans cette Note. La méthode de construction est dérivée de la formule de Euler-Lagrange. Les systèmes asservis, pour lesquels cette méthode est adaptée, sont des systèmes linéaires soumis à un critère d'optimisation intégral. La fonction de sortie $\overline{x}(t)$, ses dérivés et les fonctions d'entrée $\overline{u}(t)$ peuvent être soumises à des contraintes d'amplitude, d'énergie ou de puissance.

Un certain nombre de travaux antérieurs ont traité du problème de contrôle optimal. Dans la majorité des cas, la solution pratique était obtenue par un calcul digital, calculant en boucle ouverte les ordres optimaux $u(t)$ appliqués à l'entrée du système de contrôle [(1), (2)]. Dans cette Note, nous montrerons qu'il est possible de réaliser le contrôle optimal en boucle fermée à partir du calcul variationnel, en particulier en utilisant la formule de Euler-Lagrange (3).

Le système contrôlé est représenté par l'équation différentielle vectorielle

$$\dot{\overline{x}} = \overline{A}\overline{x} + \overline{B}\overline{u}, \tag{1}$$

où le vecteur $\overline{x}$ représente l'état actuel du système dans l'espace vectoriel d'ordre n et $\overline{u}$ est un vecteur d'ordre m qui fait partie d'un groupe de fonctions de contrôle admissible pour ce système. La matrice $\overline{A}$ est une matrice carrée $n \times n$ et $\overline{B}$ est une matrice $n \times m$.

Le critère intégral peut être représenté par la formule

$$L = \min \int_0^T F(\overline{x}, \overline{u}, t)\, dt. \tag{2}$$

Si, de plus, il est un critère quadratique, il prendra la forme suivante :

$$L = \min \int_0^T \frac{1}{2}\left[\sum_{i=1}^{n} q_i x_i^2 + \sum_{j=1}^{m} p_j u_j^2\right] dt. \tag{3}$$

Les contraintes sont représentées par une forme intégrale

$$C = \int_0^T c(\overline{x}, \overline{u})\, dt \leqq 1. \tag{4}$$

On peut maintenant définir G :

$$G = \min \int_0^T \left[F(\overline{x}, \overline{u}, t) + \alpha c(\overline{x}, \overline{u}) + \lambda I(\dot{\overline{x}}, \overline{x}, \overline{u}, t)\right] dt, \tag{5}$$

$$I(\dot{\overline{x}}, \overline{x}, \overline{u}, t) = \dot{\overline{x}} - \overline{A}\overline{x} - \overline{B}\overline{u} = 0. \tag{6}$$

Nous avons établi l'équation différentielle vectorielle de premier ordre (1) qu'on peut également écrire de la façon suivante :

(7) $$\dot{x}_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j + \sum_{k=1}^{m} b_{ik} u_k.$$

La formule (4) prendra la forme suivante pour contraintes d'énergie :

(8) $$\int_0^T \frac{c_i}{2} x_i^2 \, dt \leq 1; \qquad \int_0^T \frac{d_j}{2} u_j^2 \, dt \leq 1.$$

L'équation (5) sera réécrite, à l'aide des formules précédentes :

(9) $$G = \min \int_0^T \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} q_i x_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{m} p_j u_j^2 + \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \left(\dot{x}_i - \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j - \sum_{k=1}^{m} b_{ik} u_k \right) + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \frac{c_i}{2} x_i^2 + \sum_{j=1}^{m} \alpha_j^* \frac{d_j}{2} u_j^2 \right] dt.$$

Si nous mettons ensuite

(10) $$\alpha_i c_i = \beta_i \quad \text{et} \quad \alpha_j^* d_j = \beta_j^*,$$

nous obtiendrons

(11) $$g = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} (q_i + \beta_i) x_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{m} (q_j + \beta_j^*) u_j^2 + \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \left(\dot{x}_i - \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j - \sum_{k=1}^{m} b_{ik} u_k \right).$$

Le minimum du G est obtenu par l'utilisation de la formule (12) :

(12) $$\begin{cases} \dfrac{\partial g}{\partial x_i} - \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial g}{\partial \dot{x}_i}\right) = 0 & (i = 1, 2, 3, \ldots, n), \\ \dfrac{\partial g}{\partial u_j} - \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial g}{\partial \dot{u}_j}\right) = 0 & (j = 1, 2, 3, \ldots, m). \end{cases}$$

L'application des formules (12) sur l'intégrant g a comme résultat le système des $(n+m)$ équations différentielles de premier ordre :

(13) $$\begin{cases} \dot{\lambda}_1 = x_1 (q_1 + \beta_1) - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i a_{i1} \\ \dot{\lambda}_2 = x_2 (q_2 + \beta_2) - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i a_{i2} \\ \vdots \\ \dot{\lambda}_n = x_n (q_n + \beta_n) - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i a_{in} \end{cases} \begin{bmatrix} \dot{\lambda}_1 \\ \dot{\lambda}_2 \\ \vdots \\ \dot{\lambda}_n \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} & \ldots & a_{m1} \\ a_{12} & \ldots & \ldots & \ldots \\ \vdots & & & \vdots \\ a_{1n} & \ldots & \ldots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \vdots \\ \lambda_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varphi_1 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & \varphi_2 & \ldots & 0 \\ \vdots & & & \vdots \\ 0 & \ldots & \ldots & \varphi_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}$$

$$\varphi_i = q_i + \beta_i;$$

$$(14)\qquad \left\{\begin{array}{l} u_1 = \dfrac{1}{p_1+\beta_1^*}\displaystyle\sum_{i=1}^{n}\lambda_i b_{i1} \\ u_2 = \dfrac{1}{p_2+\beta_2^*}\displaystyle\sum_{i=1}^{n}\lambda_i b_{i2} \\ \vdots \\ u_m = \dfrac{1}{p_m+\beta_m^*}\displaystyle\sum_{i=1}^{n}\lambda_i b_{im} \end{array}\right. \qquad \begin{bmatrix} \underline{u}_1 \\ \underline{u}_2 \\ \vdots \\ \underline{u}_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{21} & \ldots & b_{n1} \\ b_{12} & b_{22} & \ldots & b_{n2} \\ \vdots & & & \vdots \\ b_{1m} & \ldots & \ldots & b_{nm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \vdots \\ \lambda_n \end{bmatrix},$$

$$\underline{u}_i = (p_i + \beta_i^*)\, u_i.$$

On peut également représenter (13) et (14) sous forme d'une équation différentielle vectorielle de premier ordre, représentant le système adjoint [1] du système asservi

$$(15)\qquad \dot{\bar{\lambda}} = -\bar{\mathrm{A}}'\bar{\lambda} + (\overline{q+\beta})\,\bar{x}, \qquad (\overline{p+\beta^*})\,\bar{u} = \bar{\mathrm{B}}'\bar{\lambda}.$$

Le diagramme suivant représente, d'une manière générale, le schéma d'un système asservi optimal en boucle fermée.

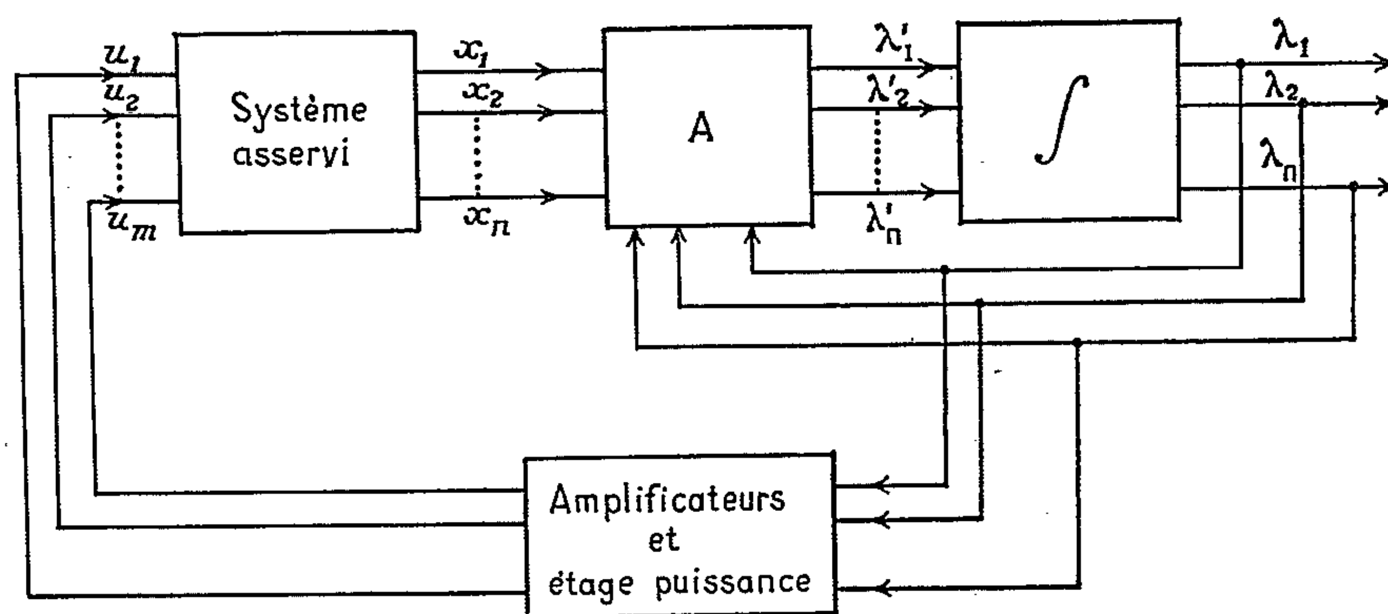


Fig. 1.

Application. — Un système asservi est défini par l'équation différentielle de second ordre : $\ddot{x} + 2\xi\omega\dot{x} + \omega^2 x = u(t)$.

Une minimisation du fonctionnel

$$\mathrm{L} = \int_0^{\mathrm{T}} \frac{1}{2}\,(q_1 x_1^2 + q_2 x_2^2 + p_1 u^2)\, dt$$

est envisagée pour des motifs d'ordre économique (énergie minimale). Des éléments techniques du système asservi (amplification, saturation, etc.) obligent à utiliser des contraintes $\mathrm{C} = \int_0^{\mathrm{T}} (1/2)(\beta_1 x_1^2 + \beta_1^* u^2)\, dt$.

Nous indiquerons l'équation différentielle à l'aide de la formule (1) :

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\omega^2 & -2\xi\omega \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix}.$$

Les résultats précédemment obtenus (13) et (14), nous conduiront aux équations du système adjoint et au diagramme 2 :

$$\begin{bmatrix} \dot{\lambda}_1 \\ \dot{\lambda}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -\omega^2 \\ 1 & -2\xi\omega \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} q_1+\beta_1 & 0 \\ 0 & q_2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0 \\ (p_1+\beta_1^*)\,u \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{bmatrix}.$$

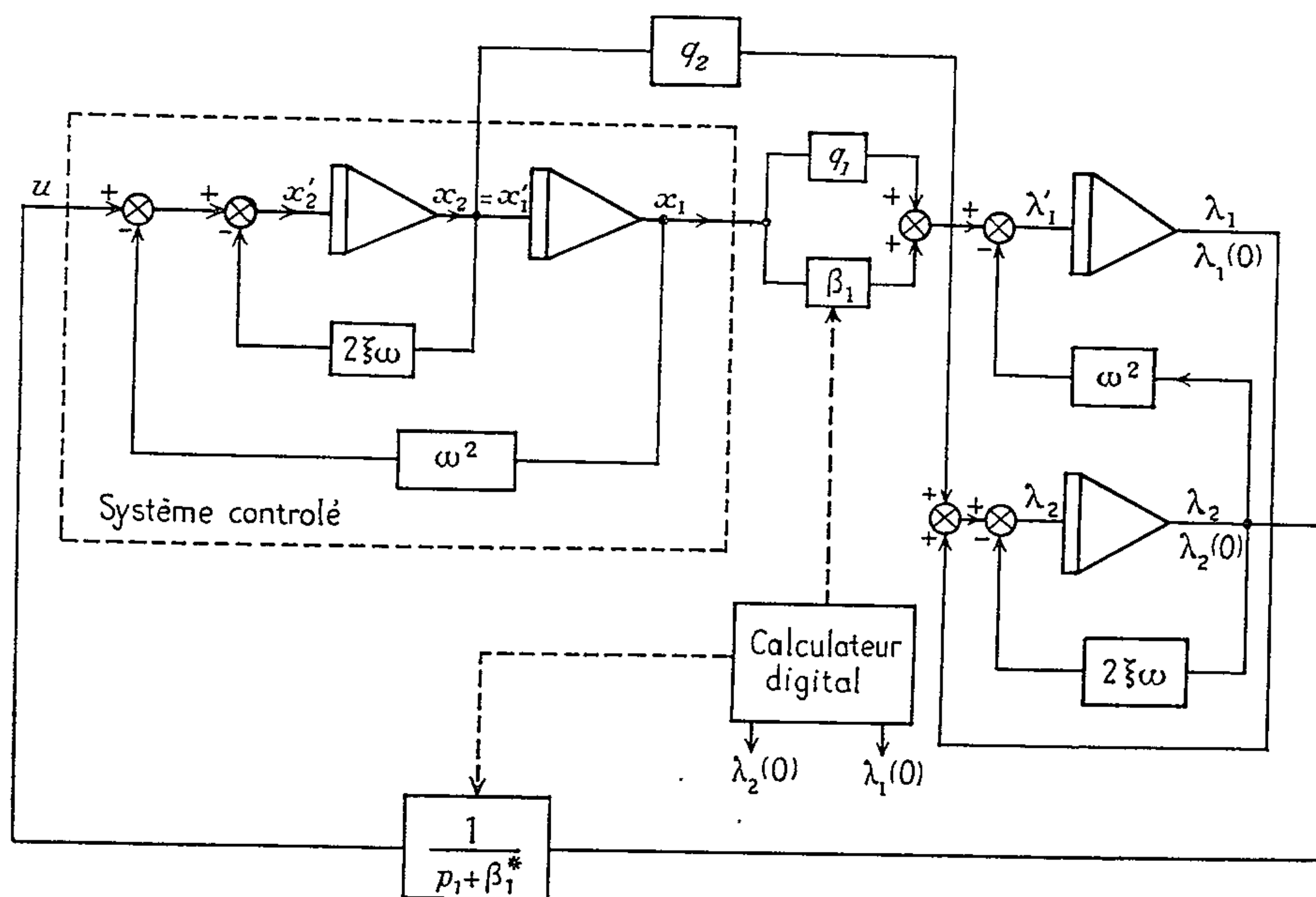


Fig. 2.

Le système adjoint est entièrement construit à l'aide des unités analogiques classiques (multiplicateurs, additionneurs, intégrateurs). Les conditions initiales pour $\lambda_i(0)$ et aussi le calcul des valeurs β_1, β_1^* sont exécutés à l'aide d'un calculateur digital.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) J. H. Westcott, J. J. Florentin et J. D. Pearson, *Approximation Methods in Optimal and Adaptive Control* presented at I. F. A. C. Congress, 1963, Paper 344.

(2) J. S. Meditch et L. W. Neustadt, *An application of Optimum Control to Midcourse Guidance*, presented at I. F. A. C. Congress, 1963, Paper 427.

(3) Courant et Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, I, Interscience, John Wiley.

(4) L. I. Rozonoer, *Pontryagin's Maximum Principle in the Theory of Optimum Systems*, Automation and Remote Control, 1959.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Centre d'Orsay*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise*.)

ASTROPHYSIQUE. — *Observations spectrographiques de la comète* Ikeya-Seki (1965 *f*) *effectuées à l'Observatoire de Haute Provence.* Note (*) de de MM. **Jean Dufay**, Membre de l'Académie, **Pol Swings**, Associé étranger et **Charles Fehrenbach**, Correspondant de l'Académie.

Les spectres cométaires normaux consistent essentiellement en bandes moléculaires brillantes superposées à un continuum; à distance héliocentrique relativement faible (< 0,7 unité astronomique) une émission du doublet jaune du sodium apparaît généralement. A très faible distance héliocentrique on devrait s'attendre à ce que les molécules soient en partie dissociées et que des raies atomiques autres que celles de sodium apparaissent. Les comètes rasant la surface du Soleil (« Sun gazing comets ») sont malheureusement très rares. La dernière d'entre elles a été observée en 1882; sa distance périhélique n'était que 0,008 U. A. Son spectre a été observé visuellement par R. Copeland et J. G. Lohse [1] qui ont cru y déceler des raies d'émission du fer. Cette identification qui a été souvent critiquée a, au cours des années récentes, trouvé des défenseurs [2].

Dès qu'il est apparu que la comète *Ikeya-Seki* (1965 *f*) allait se rapprocher fortement du Soleil (distance périhélique 0,008 U. A. à peu près identique à celle de 1882 II), nous avons décidé de tenter l'observation de son spectre à distance héliocentrique aussi faible que possible. Les observateurs qui ont obtenu les spectres appartiennent aux Observatoires de Lyon (M. Bloch), Liège (C. Arpigny et F. Dossin) et Marseille (M. Bretz). Leur tâche a été extrêmement difficile; ils méritent tous nos compliments pour leurs magnifiques résultats; nous y associons les techniciens qui les ont aidés efficacement.

Plusieurs dispersions ont été employées. Au spectrographe à prisme du télescope de 120 cm, la dispersion variait de 76 Å/mm (à H_γ) à 235 Å/mm (à λ 5 893). Au foyer coudé du réflecteur de 193 cm [3], deux chambres ont été utilisées, donnant l'une 40 Å/mm, l'autre 4 Å/mm. La dispersion de 4 Å/mm est, de loin, la plus élevée qui ait jamais été appliquée à un spectre cométaire.

Des spectrogrammes de dispersion faible et moyenne obtenus le 13 octobre (distance héliocentrique : 0,43 U. A.) ont révélé le doublet D du sodium, les bandes de Swan de C_2 et un faible continuum; la bande (0,0) de CN, qui est généralement l'émission cométaire la plus intense, était absente.

Les spectres pris au spectrographe à prisme, le 21 octobre entre 10 et 11 h, temps universel, 6 ou 7 h après le passage au périhélie, ont révélé la présence de fortes émissions de Na I, Ca II et Fe I, en même temps que d'un continuum très faible. Entre 13 et 14 h T. U., le même jour, deux spectrogrammes ont été obtenus, l'un sur émulsion II *a* O, l'autre sur 103 *a*F.

Ceux-ci couvrent, à la dispersion de 4 Å/mm, avec une excellente définition et exposition, la région de λ 3 580 et λ 6 055 et révèlent environ 80 raies d'émission très fines, la plupart dues au fer neutre. La figure 1 reproduit une portion de ce spectre.

Les multiplets observés du fer sont les suivants, les nombres entre parenthèses indiquant le nombre de composantes observées dans chaque multiplet :

$a^5D - z^7F^0(1)$, $z^5D^0(4)$, $z^5F^0(6)$;
$a^5F - z^5D^0(5)$, $y^5D^0(8)$, $y^5F^0(12)$, $z^5G^0(5)$;
$a^3F - z^3F^0(1)$, $z^3D^0(3)$, $z^5G^0(4)$, $z^3G^0(3)$, $y^3F^0(6)$, $y^3D^0(4)$;

et, peut-être,

$a^5P - x^5D^0(1)$;
$z^7F^0 - e^7F(1)$.

Les raies H et K de Ca II sont très intenses; elles s'étendent à plus de 1 minute d'arc du noyau vers le Soleil et 4 minutes du côté opposé, alors que le doublet D s'étend à environ 25 secondes d'arc du noyau et les fortes raies du fer seulement à 7 ou 8 secondes d'arc.

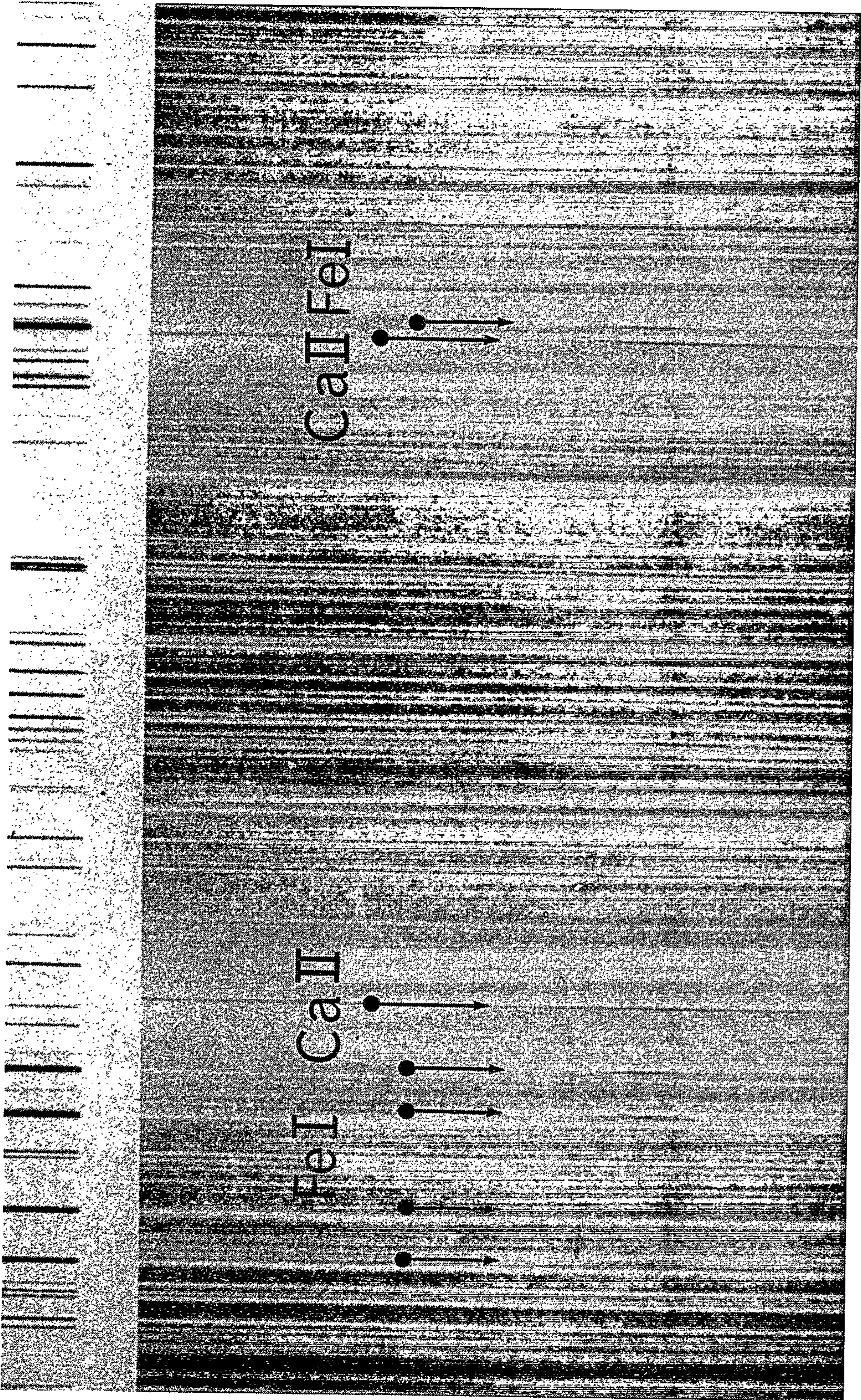
Outre Na I, Ca II et Fe I, les spectres à haute dispersion révèlent la raie de résonance de Ca I (λ 4 226,73) et la raie $a^1D - z^1F^0$, λ 3 619,39 de Ni I. Il semble bien aussi que Mn I (λ 4 034,49 et λ 4 082,94) et Al I (3 961,523) soient présents.

Les observations visuelles des raies du fer dans 1882 II sont donc confirmées. Les autres éléments présents sur nos clichés, Ca II, Ca I, Ni I et, peut-être Mn I et Al I, dont la présence possible dans les comètes avait été discutée par J. L. Greenstein et C. Arpigny (2), sont observés pour la première fois.

Aucune bande moléculaire n'apparaît sur les clichés du 21 octobre. L'atmosphère de la comète 1965 *f* près du périhélie était donc essentiellement composée d'atomes et de poussières. On connaît des stades cométaires à spectre purement continu ou purement moléculaire, ainsi que les états intermédiaires. Il sera fort intéressant d'obtenir des spectres cométaires intermédiaires entre le stade atomique pur et le stade moléculaire pur. Certes, les raies cométaires de Na I et de [O I] ont été observées en même temps que les émissions moléculaires, mais il serait désirable de connaître

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Partie du cliché (× 550) de la Comète *Ikeya-Seki* (1965 *f*) pris le 21 octobre 1965 en 5 s de pose à 3 h 50 m T. U. avec le spectrographe Coudé du Télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence. Dispersion originale : 4 A/mm. Agrandissement : environ 12 fois. Les raies en absorption intenses sont les raies K et H du spectre solaire.


CaII FeI
FeI CaII

le comportement relatif de Na I, Ca II, Fe I, Ca I et des molécules; une distance héliocentrique de 0,1 ou 0,2 U. A. serait, sans doute, nécessaire à cet effet.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) R. COPELAND et J. G. LOHSE, *Copernicus* (Dublin), 2, 1882, p. 225.

(2) P. SWINGS, *Vistas in Astronomy*, éd. A. Beer (London : Pergamon Press), 2, p. 958; J. L. GREENSTEIN et C. ARPIGNY, *Ap. J.*, 135, 1962, p. 892.

(3) CH. FEHRENBACH, *J. Observateurs*, 43, 1960, p. 85.

(*Observatoire de Haute Provence.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Nouvelles étoiles variables dans la condensation centrale de la Galaxie et une étoile présentant un grand déplacement près de l'amas O. H. P. n° 1.* Note (*) de M. **Agop Terzan**, transmise par M. Jean Dufay.

Mise en évidence de 151 variables nouvelles sur des clichés infrarouges, autour des amas O. H. P. n° 1, *Trumpler* 26 et de l'étoile 45 *Ophiuchi*. Une étoile à grand déplacement apparaît près de O. H. P. n° 1.

1. Dans le cadre du programme de la recherche des étoiles variables vers la région centrale de la Galaxie et la comparaison entre les populations des deux nuages stellaires A (nuage brillant du Sagittaire) et B

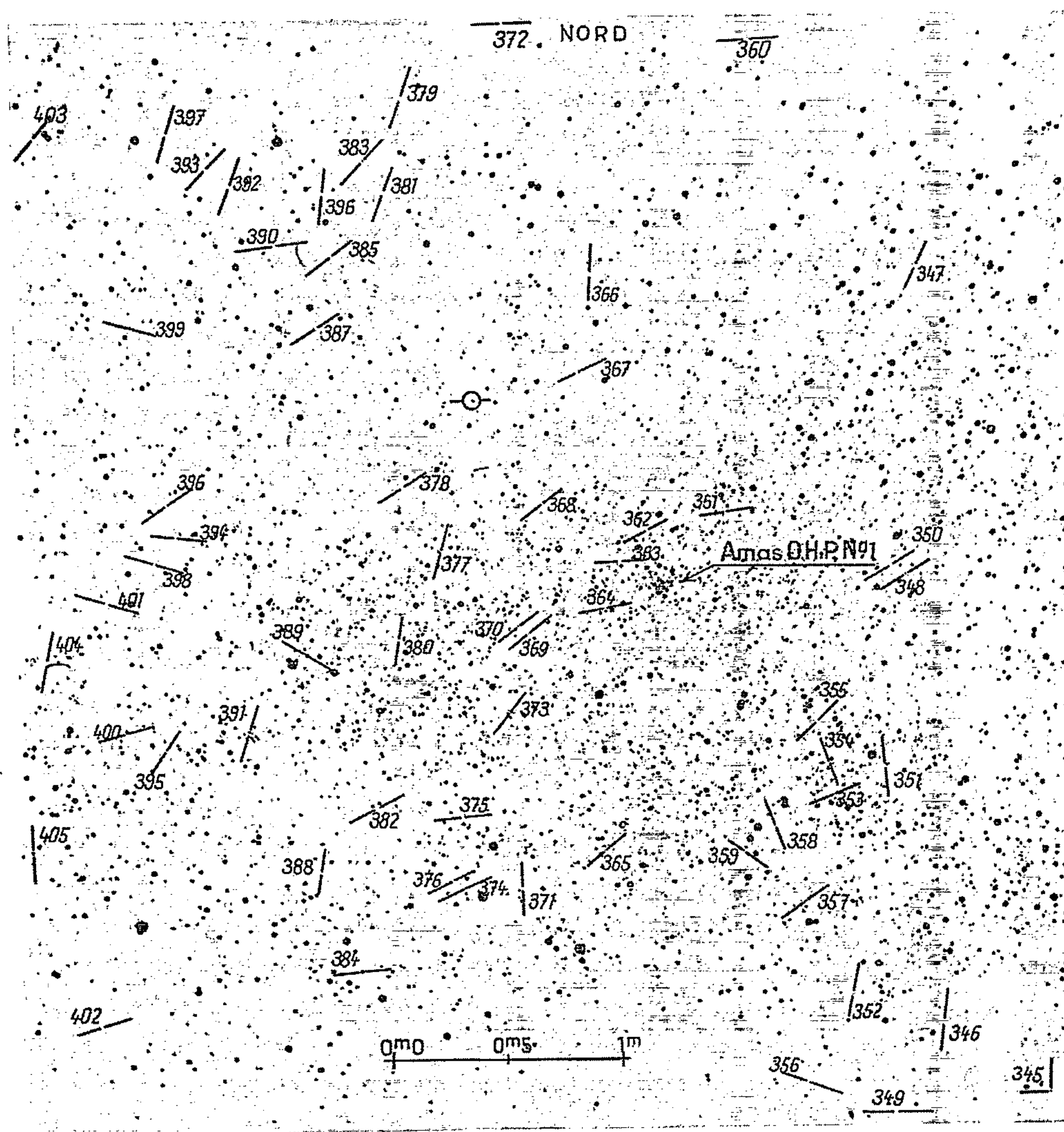


Fig. 1. — Nouvelles variables autour de l'amas globulaire O. H. P. n° 1. L'étoile à grand déplacement est entourée d'un cercle.

(nuage infrarouge), j'ai annoncé dans trois Notes précédentes [(1), (2), (3)] la présence de 271 étoiles variables dans une aire de 1,25 degré carré, centrée sur la région de l'amas globulaire O. H. P. n° 1, de l'amas galactique *Trumpler* 26 et de l'étoile 45 *Ophiuchi*. 29 d'entre elles montrent les caractéristiques des Céphéides de Population II (2) et deux autres semblent être soit les deux premières *RR Lyræ* observées à l'intérieur du nuage B, soit plus probablement des variables irrégulières présentant une activité notable dans une période de 8 jours (3).

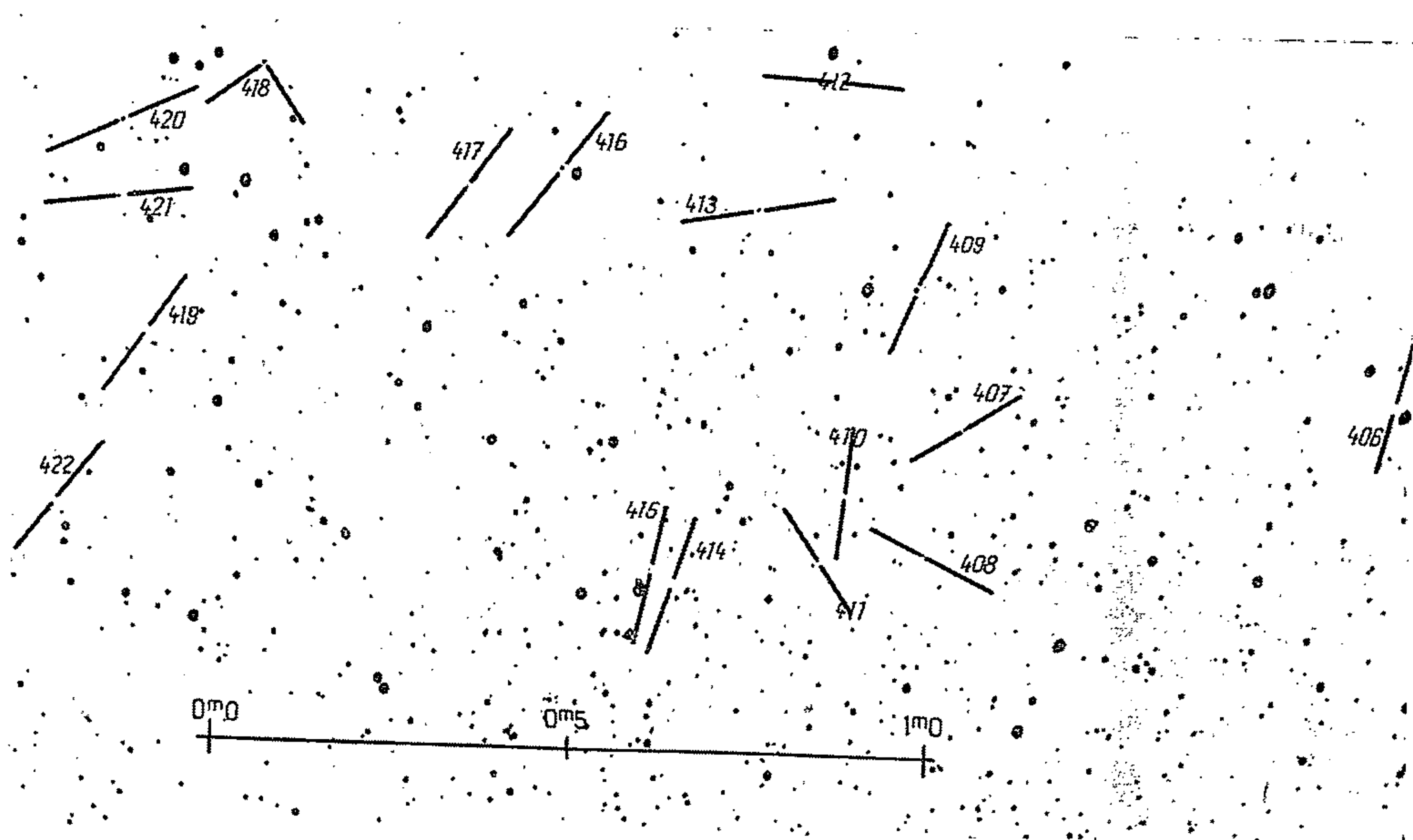


Fig. 2. — Nouvelles étoiles variables dans la région de l'amas galactique *Trumpler* 26.

2. En comparant entre elles et avec d'autres photographies antérieures provenant des mêmes instruments, les plaques prises en mai, juin et juillet 1965, au foyer newtonien des télescopes de 81 et 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence, j'ai pu mettre encore en évidence 151 nouvelles étoiles variables (*fig.* 1, 2 et 3). Elles n'apparaissent pour la plupart que sur les clichés obtenus dans le proche infrarouge ($\lambda_{moy} = 0{,}83\ \mu$) et sont en majorité des variables à longue période ou irrégulières. Mises à part une quarantaine de variables situées en dehors de la limite ouest du nuage B, la densité superficielle d'environ 306 variables par degré carré est proche de celle donnée par W. Baade (4) dans une aire beaucoup plus petite autour de N. G. C. 6522 (nuage A). En se limitant au voisinage de l'amas O. H. P. n° 1 on trouverait d'ailleurs certainement une densité nettement plus grande que pour l'ensemble des trois régions étudiées du nuage B — peut-être double — et les densités autour des amas N. G. C. 6522 et O. H. P. n° 1 deviendraient encore plus voisines.

3. En plus de ces nouvelles variables j'ai décelé au blink microscope, de l'Observatoire de Nice, une étoile présentant un déplacement très appréciable en quelques années. La comparaison entre eux de deux clichés infrarouges, centrés sur l'amas O. H. P. n° 1, le premier pris le 3 juillet 1954

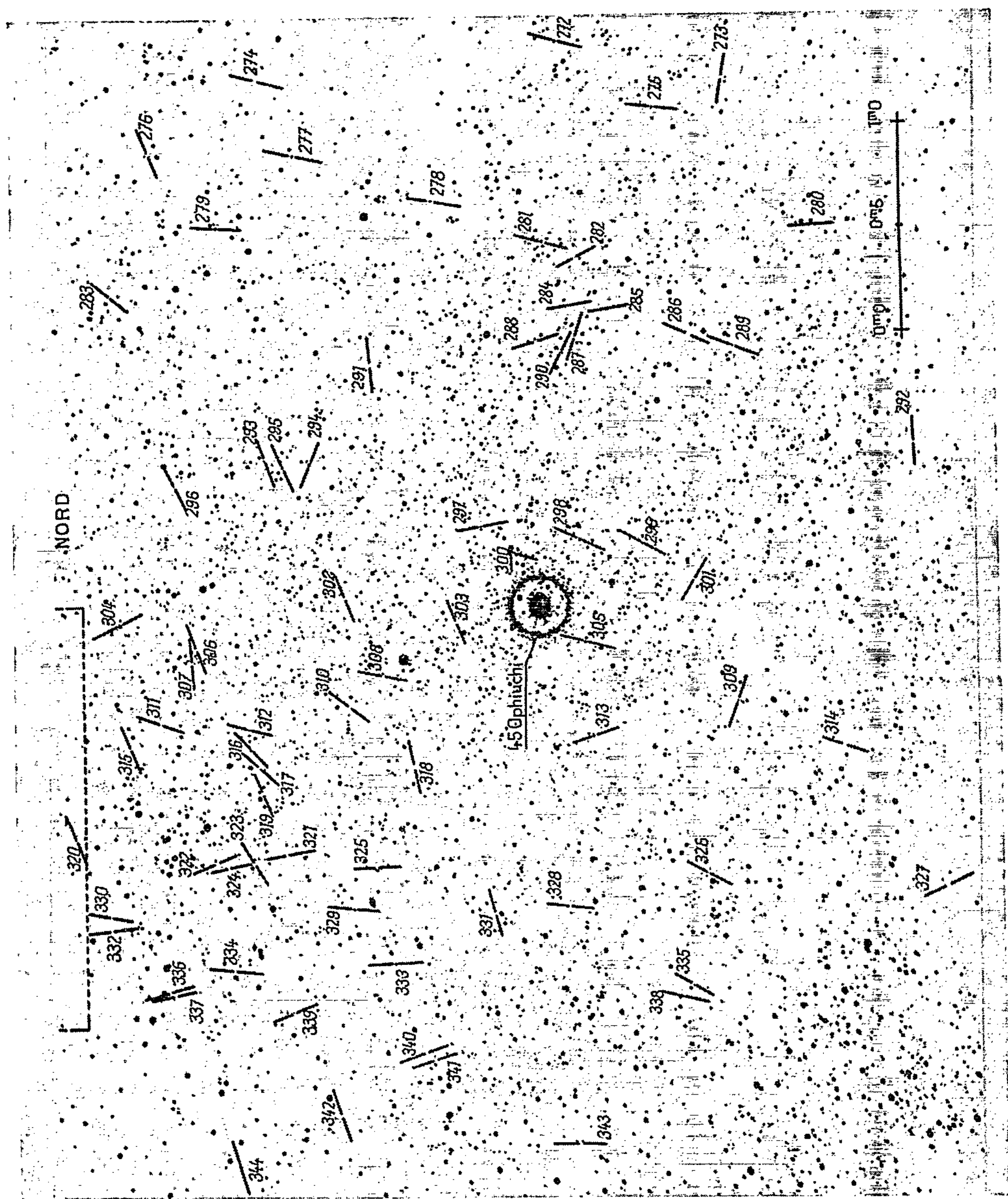


Fig. 3. — Nouvelles étoiles variables autour de l'étoile 45 *Ophiuchi*. Les traits pointillés en haut correspondent au bas de la figure 2.

par J. Dufay au télescope de 81 cm et le deuxième le 9 mai 1965 par moi-même, dans les mêmes conditions, met en évidence le grand déplacement de cette étoile dans un intervalle de 11 ans. Il s'agit, soit d'une étoile à grand mouvement propre, soit d'une des deux composantes d'une

étoile double à période relativement courte. Elle est située vers le centre du nuage stellaire B, au Nord-Est de O. H. P. nº 1 (*fig.* 1). Visible sur les clichés pris en bleu, sa magnitude photographique est d'environ 17,70 m_{pg}.

Les mesures précises de position, de déplacement et de magnitudes bleue, rouge et infrarouge sont en cours et les résultats seront publiés dans un autre recueil.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) A. TERZAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1080.

(2) A. TERZAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 456.

(3) A. TERZAN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4513.

(4) W. BAADE, *The structure of the Galaxie*, Publications of the Observatory of the University of Michigan, 10, 1951.

(*Observatoires de Haute Provence, de Nice et de Lyon, Saint-Genis-Laval, Rhône.*)

PHYSIQUE STELLAIRE. — *Application de la photométrie en six couleurs à l'étude de la composition chimique des naines* G *et* K *voisines du Soleil.* Note (*) de Mlle **Jeanine Rousseau**, transmise par M. Jean Dufay.

Premiers résultats d'observation tendant à mettre en évidence des différences de composition chimique chez des étoiles de types G 8 V à K 3 V (Hyades, sous-naines, étoiles de O. C. Wilson).

Depuis août 1964, j'ai entrepris l'étude en six couleurs [système de Stebbins et Whitford ([1])] de naines G et K voisines du Soleil, pour essayer de mettre en évidence des différences de composition chimique. Les obser-

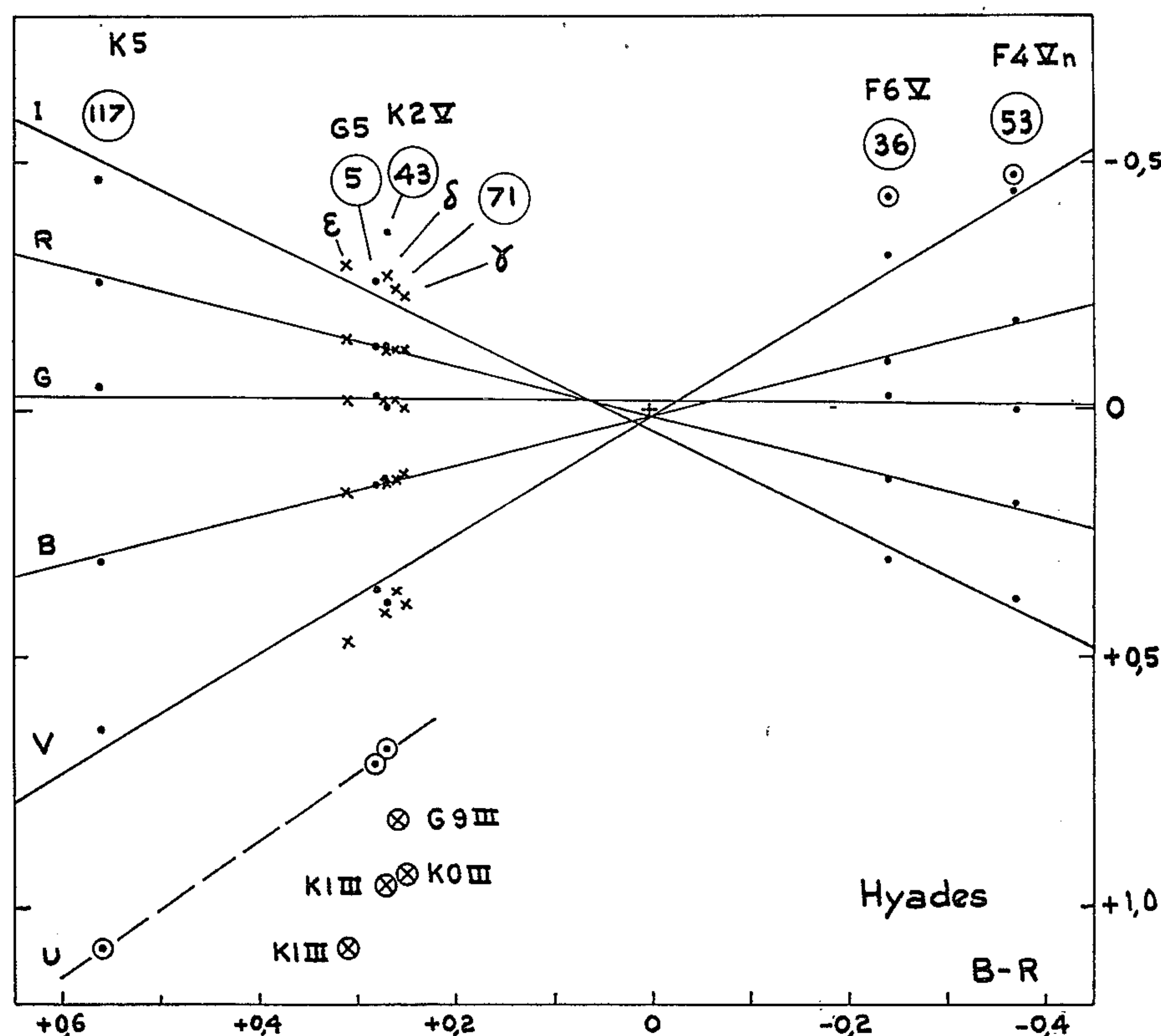


Fig. 1. — Hyades. Les numéros sont ceux de Van Bueren. La classification spectrale, autant que possible, celle de Morgan et Hiltner ([11]). Les couleurs sont marquées par des points pour les naines et par des croix pour les géantes. Pour la couleur U, croix et points sont entourés d'un cercle.

vations ont été effectuées au télescope de 60 cm de l'Observatoire de Haute Provence, avec un photomultiplicateur Lallemand infrarouge à 20 étages. Les filtres étaient ceux de Mianes ([2]), l'appareillage général celui de Mianes [([2]), ([3])].

Les résultats donnés ici proviennent principalement d'une mission en janvier 1965, et portent sur les étoiles suivantes :

9 étoiles des Hyades, de type spectral F4 à K5;
6 sous-naines de Sandage et Eggen [4];
10 étoiles de O. C. Wilson [5].

Ce sont toutes des étoiles proches et l'on peut admettre qu'elles ne sont pas affectées par l'absorption interstellaire.

Les résultats sont exposés graphiquement, à l'aide du diagramme en six couleurs de Canavaggia [6]. Dans un tel diagramme l'indice B-R est porté en abscisses, et les couleurs (au sens de la photométrie en six couleurs) sont portées en ordonnées. Les étoiles déficientes en métaux se

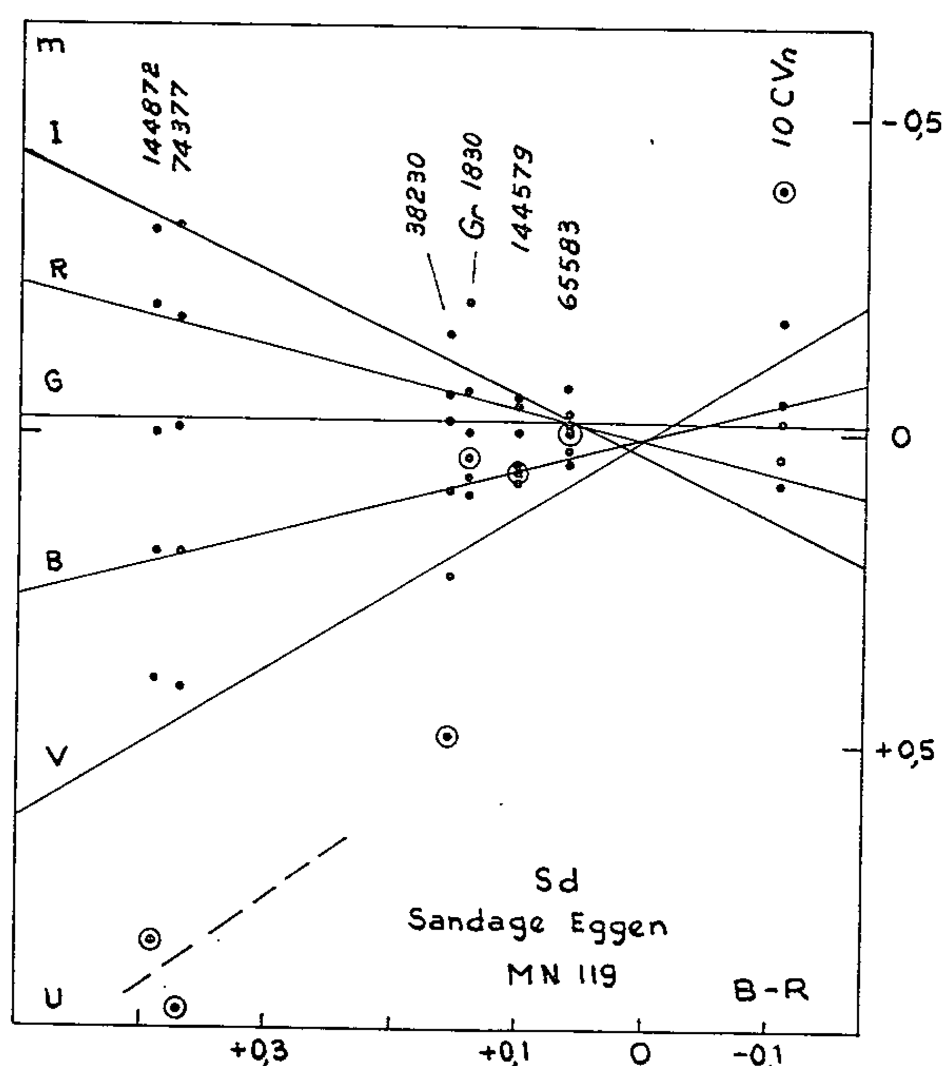


Fig. 2. — Sous-naines de Sandage et Eggen. Sept étoiles données comme sous-naines par Sandage et Eggen [4] sont superposées à la représentation schématique des Hyades obtenue dans la figure 1.

signalent, dans ce diagramme, par ce qu'on peut appeler « l'effet Code » de la photométrie en six couleurs [Code [7]] : à couleurs intermédiaires égales (à indices B-R égaux), une sous-naine a plus de rayonnement violet et ultraviolet qu'une naine normale et aussi plus de rayonnement infrarouge.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1. *Hyades* (*fig.* 1). — On peut s'attendre à ce que, dans une population homogène la représentation adoptée ici donne lieu à un graphique à six branches assez bien délimitées. En fait, à partir des cinq naines observées on peut construire une représentation schématique et provisoire de la séquence principale des Hyades, composée de cinq droites correspondant aux couleurs I.R.G.B.V. (la ligne des U restant à préciser). L'étoile n° 43 de Van Bueren [8] présente, pour la couleur I, une anomalie qu'il y aura lieu de vérifier.

Les quatre géantes (ε, δ, γ *Tauri* et *Van Bueren* 71) font apparaître un effet de luminosité : à indices B-R égaux (à couleurs B. G. R. voisines), les géantes présentent par rapport aux naines un défaut de U, et aussi un petit défaut de V. Ce fait est en accord avec ce qu'on sait de la distribution comparée de l'énergie chez les naines et les géantes G et K.

2. *Sous-naines de Sandage et Eggen* (*fig.* 2). — Le tableau I de ce mémoire groupe des étoiles proches dont la parallaxe paraît sûre et qui se placent plus de 0,25 m au-dessous d'une séquence principale standard. L'écart limite à la séquence principale n'étant pas très grand, il faut s'attendre à ce qu'une proportion seulement de ces étoiles soit réellement des sous-naines caractérisées.

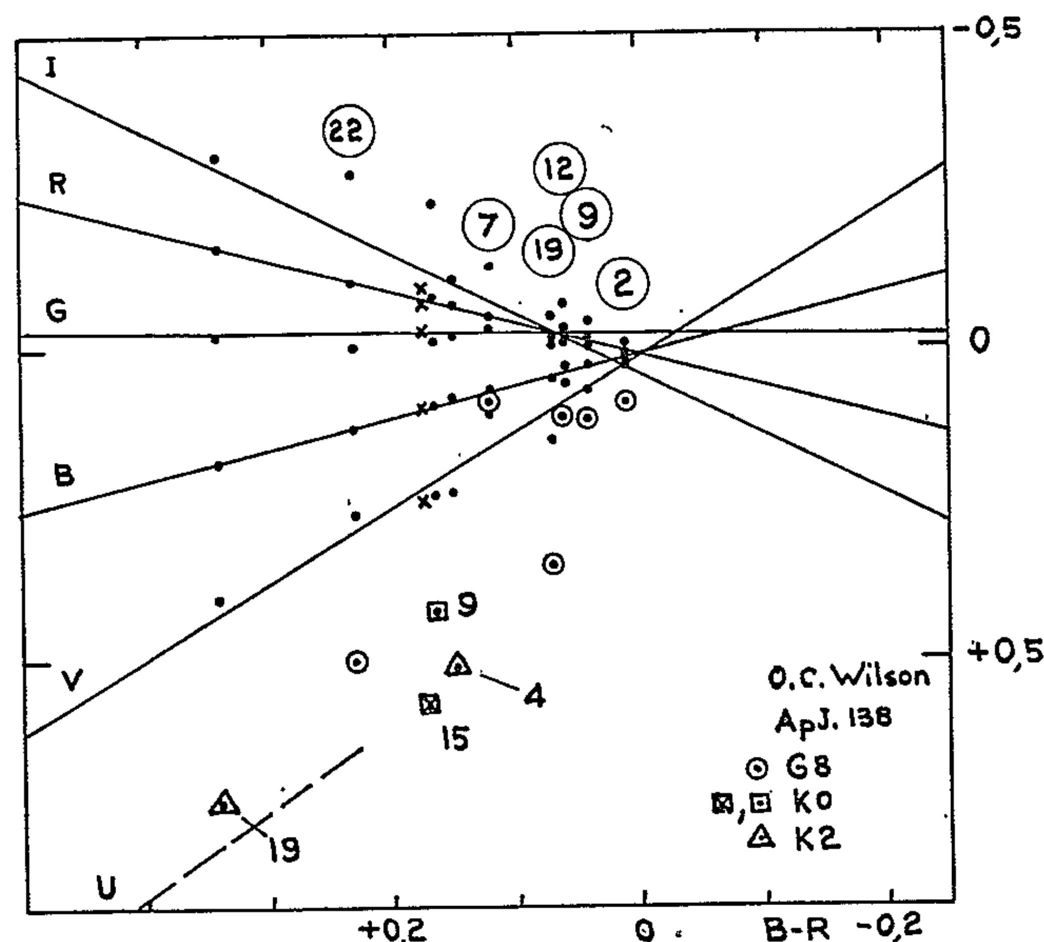


Fig. 3. — Étoiles de O. C. Wilson. Des signes distinctifs, utilisés pour la couleur U, permettent de reconnaître les étoiles de types G 8, K 0 et K 2. Les numéros servent à l'identification des étoiles. Ainsi la dernière étoile à gauche est l'étoile de rang 19 dans la liste des étoiles K 2 de O. C. Wilson (5), c'est-à-dire HD 109 011.

Dans la figure 2, les sept étoiles que j'ai étudiées sont comparées à la représentation schématique des Hyades. Trois d'entre elles présentent nettement l'effet Code [ce sont *Gromb* 1830 et 10CVn, déjà étudiées en six couleurs par Stebbins et Kron (9) et aussi HD 65 583] HD 144 872 et HD 74 377 ne le présentent pas. Pour HD 38 230 et HD 144 579 les critères ultraviolet et infrarouge ne concordent pas, mais le critère ultraviolet, beaucoup plus important, permet de penser que HD 144 579 est une sous-naine, tandis que HD 38 230 n'en est pas une.

Les résultats présentés ici pour les Hyades et les sous-naines extrêmes devront être comparés aux résultats (non encore publiés) beaucoup plus nombreux obtenus dans ce domaine par Whitford et Sears.

3. *Étoiles de O. C. Wilson* (*fig.* 3). — Le tableau II de ce mémoire donne des naines G et K voisines du Soleil dont l'indice P-V présente une grande

dispersion pour un type spectral déterminé (types spectraux de G5 V à K7 V), ce qui suggère, pour ces étoiles, une inhomogénéité de composition chimique.

Pagel ([10]) a déjà repris l'étude de certaines de ces étoiles en ajoutant, à la considération de l'indice P-V, celle d'un indice plus rouge (R-I de Kron et Smith), mais on peut attendre des six couleurs des résultats individuels plus précis.

Dans la figure 3, dix étoiles de O. C. Wilson sont superposées à la représentation schématique des Hyades. A l'intérieur de chaque type spectral, un numéro (qui est le numéro d'ordre de l'étoile dans le tableau II de O. C. Wilson, pour le type spectral considéré) permet d'identifier l'étoile, et indique aussi s'il s'agit d'une étoile « bleue » ou « rouge » d'après l'indice P-V (les étoiles de Wilson étant classées, pour chaque type spectral, par ordre de P-V croissant.)

Les six étoiles G8 occupent un intervalle assez étendu en B-R. Celle qui apparaît comme la plus froide (n° 22) est considérée par Wilson comme une sous géante. Une seule étoile (étoile n° 7, HD 116 878) présente un effet Code caractérisé. On ne peut rien dire de bien précis des étoiles n°s 2 et 9 (la ligne des U n'étant pas déterminée, pour les Hyades, aux environs de $B - R = 0$), mais la comparaison des étoiles n°s 12 et 19 doit être significative (l'étoile n° 12 est déficiente en métaux par rapport à l'étoile n° 19).

Les deux étoiles K0 (n°s 9 et 15) bien que voisines en B-R, apparaissent comme différentes en composition chimique (même si l'on ne tient pas compte du grand excès d'infrarouge de l'étoile n° 9 que je ne considère pas comme bien établi). L'étoile n° 15 (54 *Piscium*) apparaît comme la plus riche en métaux.

Les deux étoiles K2 (n°s 4 et 19, $P\text{-}V = 0{,}75$ et $0{,}83$) apparaissent au contraire comme deux étoiles de composition normale mais de températures nettement différentes, la plus chaude étant la n° 4. Ce serait donc dans ce cas un effet de température qui rendrait compte de la différence des P-V.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) J. Stebbins et A. E. Whitford, *Astrophys. J.*, 102, 1945, p. 318.
([2]) P. Mianes, *Ann. Astrophys.*, 26, 1963, p. 1.
([3]) P. Mianes, *J. Observateurs*, 48, 1965, p. 103.
([4]) A. R. Sandage et O. L. Eggen, *Monthly Notices*, 119, 1959, p. 278.
([5]) O. C. Wilson, *Astrophys. J.*, 136, 1962, p. 793.
([6]) R. Canavaggia, *Modern Astrophysics*, A memorial to Otto Struve, Gauthier-Villars, Paris (sous presse).
([7]) A. D. Code, *Astrophys. J.*, 130, 1959, p. 473.
([8]) G. H. Van Bueren, *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 11, 1952, p. 385.
([9]) O. J. Stebbins et G. E. Kron, *Astrophys. J.*, 123, 1956, p. 440.
([10]) B. E. J. Pagel, *U. A. I. Symposium*, n° 24, Saltsjöbaden (sous presse).
([11]) W. W. Morgan et W. A. Hiltner, *Astrophys. J.*, 141, 1965, p. 177.

(*Observatoire de Haute-Provence,*
Observatoire de Lyon, Saint-Genis-Laval, Rhône.)

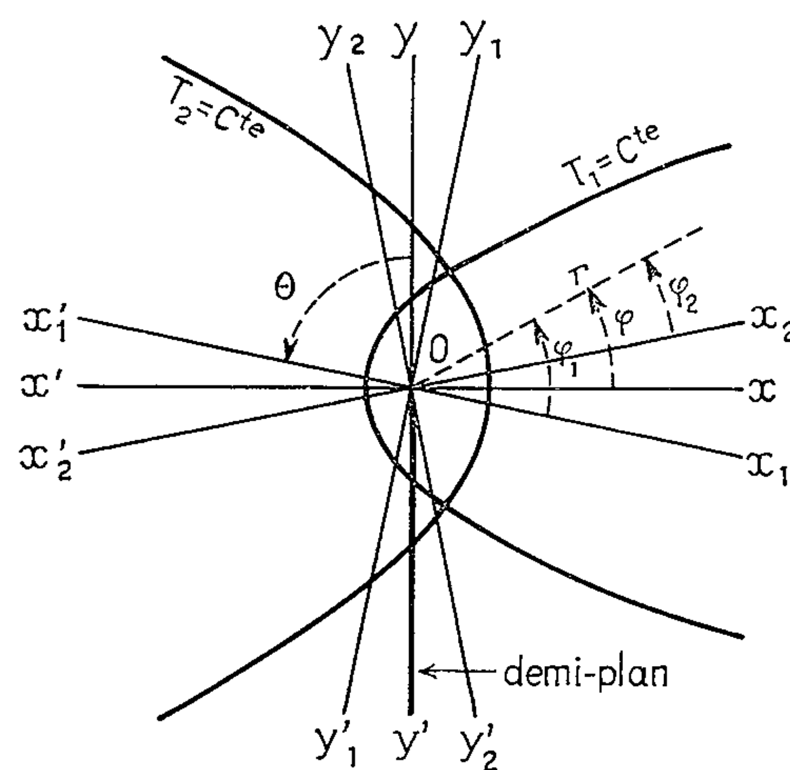
ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Méthode élémentaire du calcul de la diffraction d'une onde électromagnétique plane par un demi-plan parfaitement réfléchissant dont l'arête est parallèle au plan de l'onde.* Note (*) de M. **Jean Ricard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le demi-plan est défini par $x = 0$, $y \leqq 0$ en axes rectangulaires. L'arête est normale au plan de figure, ainsi que le plan de l'onde dont la direction de propagation est $x'_1 x_1$. On désigne par θ l'angle yOx'_1.

1. *Plan de l'onde parallèle au demi-plan :* $\theta = \pi/2$. — On considère une onde incidente polarisée rectilignement dont le champ électrique $E_0 = e^{-i(kx-\omega t)}$ avec $k = \omega\sqrt{\varepsilon\mu} = 2\pi/\lambda$ est parallèle à Oz. Dans ce qui suit, on fait abstraction du facteur $e^{i\omega t}$. Le champ électrique résultant est par raison de symétrie également parallèle à Oz et indépendant de z. Il doit satisfaire l'équation aux dérivées partielles.

$$(1) \qquad \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + k^2 E = 0.$$

On aura à exprimer que ce champ s'annule sur le demi-plan, supposé conducteur parfait. Rice [(1), (2)], résolvant le problème plus général de



la diffraction par un cylindre parabolique, a pris comme nouvelles coordonnées ξ et η, telles que $\xi^2 = \text{Cte}$ et $\eta^2 = \text{Cte}$ sont des paraboles de foyer O et d'axe Oy, de courbure positive ou négative. Le champ E s'exprime alors par une série de produits de fonctions du cylindre parabolique, et doit s'annuler dans le cas du demi-plan pour $\eta = 0$.

— La méthode que nous proposons, qui conduit à des calculs plus simples, consiste à choisir comme nouvelles coordonnées T_1 et T_2 telles que

$$x = \frac{T_2^2 - T_1^2}{2k}, \qquad y = \frac{T_1 T_2}{k}, \qquad T_1 = \sqrt{2kr}\sin\frac{\varphi}{2}, \qquad T_2 = \sqrt{2kr}\cos\frac{\varphi}{2},$$

r et φ étant les coordonnées cylindriques et l'angle φ étant défini entre $-\pi/2$ et $3\pi/2$. Les courbes $T_1^2 = \text{Cte}$ et $T_2^2 = \text{Cte}$ constituent deux systèmes orthogonaux de paraboles de foyer O et d'axe Ox. E doit alors s'annuler pour $T_2 = -T_1$.

Dans ces nouvelles coordonnées, (1) devient

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T_1^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial T_2^2} + (T_1^2 + T_2^2) E = 0. \tag{2}$$

Un point situé dans le quadrant $0 < \varphi < \pi/2$ ne reçoit, outre l'onde incidente, que le rayonnement secondaire de l'arête qui doit tendre vers zéro à l'infini. On doit donc exprimer que E tend vers E_0 pour T_1 et $T_2 = +\infty$, et il est naturel de chercher une solution particulière de la forme $E = E_0 f(T_1 T_2)$, d'où

$$2iT_1 \frac{\partial f}{\partial T_1} + \frac{\partial^2 f}{\partial T_1^2} - 2iT_2 \frac{\partial f}{\partial T_2} + \frac{\partial^2 f}{\partial T_2^2} = 0.$$

La solution la plus simple pour laquelle f ne dépend que de T_1 ou T_2 donne dans le premier cas :

$$f = C_1 \int_{a_1}^{T_1^2} e^{-it_1^2} dt_1 \qquad (a_1 \text{ et } C_1 \text{ constants})$$

et la solution obtenue en intervertissant T_1 et T_2 satisfaisant aussi (2), une solution particulière est

$$E = C_1 e^{-i\frac{T_2^2 - T_1^2}{2}} \int_{a_1}^{T_1} e^{-it^2} dt + C_2 e^{-i\frac{T_1^2 - T_2^2}{2}} \int_{a_2}^{T_2} e^{-it^2} dt. \tag{3}$$

La condition précédente impose $a_2 = +\infty$ et, si $a_1 = -\infty$,

$$C_1 = \frac{1+i}{\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}}.$$

Il faut aussi que pour $T_1 = -\infty$, $T_2 = +\infty$ (zone d'ombre) E tende vers zéro, ce qui est également satisfait. Enfin E doit s'annuler pour $T_2 = -T_1$, d'où $C_2 = C_1$, et

$$E = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} \left[e^{-ikr\cos\varphi} \int_{-\infty}^{T_1} e^{-it^2} dt - e^{ikr\cos\varphi} \int_{T_2}^{+\infty} e^{-it^2} dt \right] \tag{4}$$

est la solution cherchée puisqu'elle satisfait aux conditions imposées.

On peut remarquer en outre qu'à l'infini dans le quadrant $\pi/2 < \varphi < \pi$, E tend vers E_0, et que dans le quadrant $\pi < \varphi < 3\pi/2$ ($T_1 = +\infty$, $T_2 = -\infty$) E tend vers $e^{-ikx} - e^{ikx}$, ce qui compte tenu du facteur $e^{i\omega t}$, correspond en valeur réelle à l'onde stationnaire $2 \sin\omega t \sin kx$ résultant de la réflexion sur le plan complet $x = 0$. Ce résultat n'était pas évident *a priori*.

On vérifie que la solution pour laquelle f ne dépendrait que de T_2 (T_1 et T_2 étant intervertis et $-i$ remplacé par i dans les intégrales) ne conviendrait pas car E ne s'annulerait pas pour $T_1 = -\infty$ et $T_2 = +\infty$.

Si l'on considère une onde incidente polarisée rectilignement à champ magnétique $H_0 = H_{z0}$ ayant la forme précédente de E_0, un calcul identique montre qu'une solution particulière pour le champ magnétique résultant H a la forme (3). En calculant $E = E_y$ par $(i/k)\sqrt{\mu/\varepsilon}\,\partial H_z/\partial x$, on obtient

$$(5)\qquad \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\,E_y = C_1\left[e^{-i\frac{T_2^2-T_1^2}{2}}\int_{a_1}^{T_1} e^{-it^2}\,dt - \frac{iT_1}{T_1^2+T_1^2}\,e^{-i\frac{T_1^2+T_2^2}{2}}\right]$$
$$- C_2\left[e^{-i\frac{T_1^2-T_2^2}{2}}\int_{a_2}^{T_2} e^{-it^2}\,dt - \frac{iT_2}{T_1^2+T_2^2}\,e^{-i\frac{T_1^2+T_2^2}{2}}\right].$$

Les conditions à l'infini sont les mêmes, d'où $a_2 = +\infty$ et, si $a_1 = -\infty$, $C_1 = e^{i\pi/4}/\sqrt{\pi}$, mais E_y s'annule sur le demi-plan si $C_2 = -C_1$. On obtient donc l'expression (4) pour H, avec cette seule différence que le signe — devant le deuxième terme est remplacé par +.

2. *Direction de propagation quelconque de l'onde incidente :* $\theta \neq \pi/2$. — La méthode peut être étendue à ce cas en prenant d'abord comme axes Ox_1 suivant la direction de l'onde incidente, et Oy_1 perpendiculaire à Ox_1, puis en choisissant les nouvelles coordonnées S_1 et T_1 définies par

$$x_1 = \frac{S_1^2 - T_1^2}{2k},\qquad y_1 = \frac{S_1 T_1}{k},\qquad T_1 = \sqrt{2kr}\sin\frac{\varphi_1}{2},\qquad S_1 = \sqrt{2kr}\cos\frac{\varphi_1}{2},$$

φ_1 étant défini par $\varphi + (\pi/2) - \theta$, ce qui fixe son domaine de variation. L'onde incidente étant $E_0 = e^{-i(kx_1-\omega t)}$, on obtient comme précédemment la solution particulière

$$(6)\qquad E_1 = C_1\,e^{-i\frac{S_1^2-T_1^2}{2}}\int_{a_1}^{T_1} e^{-it^2}\,dt.$$

Puis on prend comme axes Ox_2 dans la direction opposée à celle de l'onde réfléchie par le demi-plan, et des nouvelles coordonnées S_2 et T_2 définies par les mêmes expressions que S_1 et T_1 en remplaçant l'indice 1 par l'indice 2. On obtient de même une solution particulière E_2 qui a la forme E_1 en remplaçant T_1 par S_2 et S_1 par T_2.

E_1 satisfait (1) écrit avec x_1, y_1 et E_1, donc aussi (1) écrit avec x, y et E_1 puisque le passage de x, y à x_1 y_1 est une rotation qui conserve ΔE_1. De même E_2 satisfait (1) écrit avec x, y et E_2. $E_1 + E_2$ est donc une solution particulière de (1).

On remarque que S_1, T_1, S_2, T_2 ne sont négatifs que respectivement dans les angles x'_1Oy', $y'Ox_1$, x'_2Oy', $y'Ox_2$. Les conditions à l'infini étant que E tende vers E_0 dans l'angle x_1Oy et vers O dans l'angle $y'Ox_1$, il faut que $a_2 = +\infty$, $C_1 = e^{i\pi/4}/\sqrt{\pi}$ et $a_1 = -\infty$.

D'autre part, le demi-plan est caractérisé par $\varphi = -\pi/2$ ou $3\pi/2$, ou comme $\varphi = (\varphi_1 + \varphi_2)/2$ par $\cos(\varphi_2/2) = -\sin(\varphi_1/2)$, (ou $S_2 = -T_1$) et par $\sin(\varphi_2/2) = -\cos(\varphi_2/2)$, (ou $S_1 = -T_2$).

Réciproquement, un calcul simple montre que si $S_2 = -T_1$ on a $\varphi = -\pi/2$ ou $3\pi/2$ et $S_1 = -T_2$. Il faut donc que E s'annule pour $S_2 = -T_1$ et $S_1 = -T_2$, ce qui donne $C_1 = C_2$. On vérifie comme dans la première partie qu'à l'infini, E tend vers E_0 dans l'angle yOx'_2, et vers la valeur correspondant à la réflexion sur le plan complet dans l'angle x'_2Oy'. On vérifie aussi que la solution obtenue en remplaçant T_1 par S_1, S_2 par T_2 et $-i$ par i dans les intégrales, ne tendrait pas vers zéro à l'infini dans la zone d'ombre.

En remplaçant kx_1 par $kr\cos\varphi_1 = -kr\sin(\varphi - \theta)$ et de même kx_2 par $kr\sin(\varphi + \theta)$, on obtient la solution sous la forme,

$$E = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}}\left[e^{ikr\sin(\varphi-\theta)}\int_{-\infty}^{T_1} e^{-it^2}\,dt - e^{ikr\sin(\varphi+\theta)}\int_{S_2}^{+\infty} e^{-it^2}\,dt\right], \tag{7}$$

avec

$$T_1 = \sqrt{2kr}\sin\left(\frac{\varphi-\theta}{2} + \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{et} \quad S_2 = \sqrt{2kr}\sin\left(\frac{\varphi+\theta}{2} + \frac{\pi}{4}\right).$$

Si l'on considère une onde incidente polarisée rectilignement à champ magnétique H_0 parallèle à Oz et de la forme E_0, on trouve pour H une solution particulière ayant la forme précédente de E, et pour la composante E_y du champ électrique :

$$\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\,E_y = C_1\left[\sin\theta\, e^{-ikx_1}\int_{a_1}^{T_1} e^{-it^2}\,dt + \frac{ie^{-ikr}}{2T_1}\left(\frac{x}{r} - \sin\theta\right)\right]$$
$$+ C_2\left[-\sin\theta\, e^{ikx_2}\int_{a_2}^{S_2} e^{-it^2}\,dt + \frac{ie^{-ikr}}{2S_2}\left(\frac{x}{r} + \sin\theta\right)\right].$$

Les conditions imposées à l'infini et sur le demi-plan conduisent pour H à la forme (7) avec cette seule différence que le signe — est remplacé par + devant le deuxième terme.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) S. O. Rice, *Bell. Syst. Techn. J.*, mars 1954, p. 417-504.

(2) P. Poincelot, *Annales des Télécommunications*, janvier-février et mars-avril 1965.

(*Institut Henri-Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

RELATIVITÉ. — *Thermodynamique des fluides chargés.* Note (*) de Mme **Yvonne Bruhat** et M. **Pham-Mau-Quan**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On étudie un modèle relativiste de fluide chargé en présence d'inductions électromagnétiques et d'échanges thermiques. Équation de la chaleur, équations du mouvement. Problème de Cauchy, variétés caractéristiques. Discussion.

1. Les notations sont celles de Notes antérieures [(1), (2)]. On considère un fluide parfait chargé en présence d'inductions électromagnétiques et d'échanges calorifiques. Son tenseur d'impulsion-énergie, non symétrisé, est

$$\mathrm{T}_{\alpha\beta} = (\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} + \tau_{\alpha\beta} - q_\alpha u_\beta; \tag{1.1}$$

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} (\mathrm{G}_{\rho\sigma} \mathrm{H}^{\rho\sigma}) - \mathrm{G}_{\rho\alpha} \mathrm{H}^{\rho}{}_{\beta}; \tag{1.2}$$

$$q_\alpha = -\chi \mathrm{A}_\alpha{}^\rho \partial_\rho \mathrm{T}, \tag{1.3}$$

T est le champ de température, $\mathrm{A}_\alpha{}^\rho$ un tenseur que nous ne précisons pas pour l'instant, les tenseurs électromagnétiques $\mathrm{H}_{\alpha\beta}$ et $\mathrm{G}_{\alpha\beta}$:

$$\mu \mathrm{G}_{\alpha\beta} u^\beta = \mathrm{H}_{\alpha\beta} u^\beta, \qquad \frac{1}{2} \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathrm{G}^{\gamma\delta} u^\beta = \varepsilon \frac{1}{2} \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathrm{H}^{\gamma\delta} u^\beta$$

vérifient les équations de Maxwell :

$$d\mathrm{H} = 0 \quad (a); \tag{1.4}$$

$$\nabla_\alpha \mathrm{G}^{\alpha\beta} = \mathrm{J}^\beta \,(= \gamma u^\beta + \sigma e^\beta), \qquad e^\beta = u_\alpha \mathrm{H}^{\beta\alpha}; \tag{1.5}$$

l'équation (1.4) a pour solution générale (localement)

$$\mathrm{H}_{\beta\gamma} = \partial_\beta \varphi_\gamma - \partial_\gamma \varphi_\beta. \tag{1.6}$$

L'équation (1.5) entraîne (conservation de l'électricité)

$$\nabla_\beta \mathrm{J}^\beta = 0. \tag{1.7}$$

Les équations $\nabla_\alpha \mathrm{T}^{\alpha\beta} = 0$ fournissent l'équation de continuité et les équations du mouvement du fluide [*cf.* G. Pichon (4)]

$$u_\beta \nabla_\alpha \mathrm{T}^{\alpha\beta} \equiv \nabla_\alpha [(\rho + p) u^\alpha] - u^\alpha \partial_\alpha p + \sigma e^\alpha e_\alpha + (1 - \varepsilon\mu) u^\alpha \mathrm{P}_\beta \nabla_\alpha u^\beta - \nabla_\alpha q^\alpha = 0; \tag{1.8}$$

$$\gamma^\beta_\lambda \nabla_\alpha \mathrm{T}^{\alpha\lambda} \equiv [(\rho + p) u^\alpha - q^\alpha] \nabla_\alpha u^\beta - \gamma^{\alpha\beta} [\partial_\alpha p - \mathrm{J}^\lambda \mathrm{H}_{\lambda\alpha} - (1 - \varepsilon\mu) \mathrm{P}_\lambda \nabla_\alpha u^\lambda] = 0. \tag{1.9}$$

Pour tenir compte des phénomènes thermodynamiques nous poserons [*cf.* (3), (4), (5)]

$$\rho = r(1 + \varepsilon), \qquad f = \frac{\rho + p}{r}$$

(r, densité matérielle propre; ε, énergie interne et f, enthalpie spécifiques).

L'équation (1.8) s'écrit alors

$$\nabla_\alpha (r u^\alpha) = 0; \tag{1.10}$$

si nous posons

$$\nabla_\alpha q^\alpha = r u^\alpha \partial_\alpha f - u^\alpha \partial_\alpha p + \sigma e^\alpha e_\alpha + (1 - \varepsilon\mu) u^\alpha P_\beta \nabla_\alpha u^\beta. \tag{1.11}$$

De manière à avoir l'équation (1.10) de conservation de la matière nous adopterons donc (1.11) comme équation de la chaleur, le premier membre étant

$$\nabla_\alpha q^\alpha = -\chi A^{\alpha\rho} \nabla_\alpha \partial_\rho T - \chi \partial_\rho T \nabla_\alpha A^{\alpha\rho}. \tag{1.12}$$

Remarques. — 1. Si l'on adopte l'équation des gaz parfaits $f = KT$, et qu'on fasse $1 - \varepsilon\mu = 0$, (1.11) est la formulation quadridimensionnelle de l'équation classique de la conduction de la chaleur dans les gaz [*cf.* H. Cabannes ([8])].

2. Si l'on admet [*cf.* ([3]), ([4]), ([5])] l'équation thermodynamique classique pour définir l'entropie S :

$$T\, dS = r\, df - dp, \tag{1.13}$$

on trouve que, compte tenu de (1.10), (1.11) s'écrit

$$\nabla_\alpha q^\alpha - T \nabla_\alpha (r S u^\alpha) = \sigma |e^\alpha e_\alpha| + (1 - \varepsilon\mu) u^\alpha P_\beta \nabla_\alpha u^\beta. \tag{1.14}$$

Le terme $\sigma|e^\alpha e_\alpha|$ est la classique chaleur de Joule, > 0, le terme suivant est de signe variable et devrait sans doute conduire à une modification de la définition de S, c'est-à-dire de (1.13) [*cf.* un essai correspondant en mécanique classique dans ([9])].

Nous allons étudier le système (1.9), (1.10), (1.5), (1.7), (1.11) aux inconnues u^α, p, φ_α, γ, T en supposant que ρ et f (donc r) sont des fonctions données de p et T.

2. L'intégration locale des équations du champ se décompose, comme dans d'autres schémas matériels [*cf.* ([3])] en :

a. le problème des conditions initiales consistant à choisir les données de Cauchy (sur une variété initiale S d'équation locale $x^0 = 0$) u^α, p, T, $\partial_0 T$, φ_β, $\partial_0 \varphi_\beta$, γ satisfaisant sur S à

$$\nabla_\alpha G^{\alpha 0} = J^0 \tag{2.1}$$

et à la condition de normalisation

$$\nabla_\alpha \varphi^\alpha = 0; \tag{2.2}$$

b. le problème d'évolution, consistant à chercher une solution u^α, p, T, φ_β, γ, correspondant aux conditions initiales de *a*, des équations (1.9), (1.10), (1.5), (1.7), (1.11) écrites pour le potentiel vecteur normalisé φ_λ, c'est-à-dire où les équations (1.5) sont remplacées par

$$\nabla_\alpha G^{\alpha\beta} + \frac{1}{\mu} g^{\beta\rho} \partial_\rho (\nabla_\lambda \varphi^\lambda) = J^\beta. \tag{2.3}$$

On montre aisément que toute solution suffisamment différentiable des problèmes *a* et *b* est une solution du problème de Cauchy pour les équations primitives du paragraphe 1.

Le système b (1.9), (1.10), (2.3), (1.7), (1.11) est un système régulier au sens de Cauchy-Kovalevski (dont le déterminant caractéristique n'est pas identiquement nul), quasi linéaire; pour lequel le problème de Cauchy a une solution et une seule (sous des hypothèses d'analyticité) au voisinage d'un point non caractéristique de S.

3. *Variétés caractéristiques.* — Désignons par φ^{I} une quelconque des inconnues u^α, p, φ_α, γ, T. Le système considéré s'écrit [*cf.* ([2]), ([6])] sous forme d'un système aux dérivées partielles quasi-linéaire

$$(3.1)\qquad h_{\mathrm{I}}^{\mathrm{J}}(\mathrm{D}^{m_{\mathrm{II}}-1}\varphi^{\mathrm{II}}, \tilde{\mathrm{D}}^{m_{\mathrm{I}}})\varphi^{\mathrm{I}} + b^{\mathrm{J}}(\mathrm{D}^{m_{\mathrm{II}}-1}\varphi^{\mathrm{II}}) = 0,$$

avec les indices $m(u^\alpha) = m(p) = m(\gamma) = 1$, $m(\varphi_\lambda) = m(\mathrm{T}) = 2$.

Les parties principales relatives aux inconnues φ_λ dans les équations (1.9), (1.10) sont alors nulles, de même que celles relatives à γ et T dans toutes les équations (autres que respectivement (1.7) et (1.11). Le polynome caractéristique h [*cf.* ([6])] a pour éléments $h_{\mathrm{I}}^{\mathrm{J}}(\mathrm{D}^{m_{\mathrm{II}}-1}\varphi^{\mathrm{II}}, \xi_\alpha)$ (on remplace dans $h_{\mathrm{I}}^{\mathrm{J}}$ la dérivation ∂_α par un vecteur ξ_α. On trouve ici, compte tenu des remarques précédentes,

$$(3.2)\qquad h = -\chi \mathrm{A}^{\alpha\rho}\xi_\alpha\xi_\rho . u^\lambda\xi_\lambda . h_1 . h_2,$$

où h_1 et h_2 sont respectivement les déterminants correspondant aux parties principales des inconnues u^α, p dans les équations (1.9), (1.10) et φ_λ dans les équations (2.3), d'éléments :

Pour h_1 :

$$h_\alpha^\beta = [(\rho + p)u^\lambda - q^\lambda]\xi_\lambda \delta_\alpha^\beta + (1 - \varepsilon\mu)\gamma^{\lambda\beta}\mathrm{P}_\alpha\xi_\lambda,$$

$$h_4^\alpha = -\gamma^{\alpha\lambda}\xi_\lambda, \qquad h_\alpha^4 = (\rho + p)\xi_\alpha, \qquad h_4^4 = f\frac{\partial r}{\partial p}u^\alpha\xi_\alpha.$$

Pour h_2 :

$$h_\alpha^\beta = \frac{1}{\mu}\{(\gamma^{\lambda\mu} + \varepsilon\mu u^\lambda u^\mu)\xi_\lambda\xi_\mu + (1 - \varepsilon\mu)[u^\lambda\xi_\lambda(u^\beta\xi_\alpha + u_\alpha\xi^\beta) - \xi^\lambda\xi_\lambda u^\beta u_\alpha]\}.$$

D'où l'on déduit pour h_1 et h_2 les scalaires suivants :

$$(3.3)\qquad h_1 \equiv \{[(\rho + p)u^\lambda - q^\lambda]\xi_\lambda\}^3 \mathrm{H};$$

$$(3.4)\qquad \mathrm{H} \equiv \left\{g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta\left[1 - f\frac{\partial r}{\partial p}\right] + r^{-1}\frac{\partial r}{\partial p}u^\alpha[(1 - \varepsilon\mu)\mathrm{P}^\beta - q^\beta]\right\}\xi_\alpha\xi_\beta;$$

$$(3.5)\qquad h_2 = \frac{\varepsilon\mu}{\mu^4}(g^{\alpha\beta}\xi_\alpha\xi_\beta)^2[(g^{\lambda\mu} - (1 - \varepsilon\mu)u^\lambda u^\mu)\xi_\lambda\xi_\mu]^2.$$

Les variétés caractéristiques, ou fronts d'onde, à travers lesquelles peuvent se produire des discontinuités des dérivées des u^α, p, $\partial_\alpha\varphi_\lambda$, $\partial_\alpha\mathrm{T}$, γ sont solutions des équations aux dérivées partielles du premier ordre obtenues en annulant les divers facteurs de h (où l'on remplace ξ_α par $\partial_\alpha\mathrm{F}$). On trouve ainsi :

— les fronts d'onde gravitationnels

$$(3.6)\qquad g^{\alpha\beta}\partial_\alpha\mathrm{F}\,\partial_\beta\mathrm{F} = 0;$$

— les fronts d'onde électromagnétiques

$$[g^{\alpha\beta} - (1 - \varepsilon\mu) u^\alpha u^\beta] \partial_\alpha F \partial_\beta F = 0; \tag{3.7}$$

— les fronts d'onde matériels, trajectoires du champ de vecteurs $(\rho + p) u^\alpha - q^\alpha$ (et non du champ de vecteurs u^α, *cf.* une remarque liée au phénomène dans ([7]), chap. XV, § 127) :

$$[(\rho + p) u^\alpha - q^\alpha] \partial_\alpha F = 0; \tag{3.8}$$

— les fronts d'onde hydrodynamiques, déduits de H, dont les vitesses v de propagation dans une direction d'espace $\vec{n}$ sont données par

$$-f \frac{\partial r}{\partial p} v^2 + r^{-1} \frac{\partial r}{\partial p} \{ (1 - \varepsilon\mu) \vec{P} - \vec{q} \} \vec{n} v + 1 = 0; \tag{3.9}$$

— les fronts d'onde liés à la propagation de la charge électrique, variétés engendrées par les trajectoires du champ de vecteur u^α :

$$u^\alpha \partial_\alpha F = 0; \tag{3.10}$$

— les fronts d'onde thermiques

$$A^{\alpha\beta} \partial_\alpha F \partial_\beta F = 0. \tag{3.11}$$

Remarques. — 1. Si $\chi = 0$ (fluide non conducteur de la chaleur), $q^\alpha = 0$, l'équation (1.11) est du premier degré en T. Les variétés caractéristiques sont celles déterminées par G. Pichon ([4]) si l'on suppose que ρ ne dépend pas de T; les fronts d'onde thermiques sont donnés par (3.10). Si ρ est fonction de p et T, les ondes hydrodynamiques ont une expression un peu plus complexe (encore quadratique en $\partial_\alpha F$), les ondes thermiques étant inchangées.

2. Une transcription quadridimensionnelle de la théorie de Fourier conduit à prendre [*cf.* ([1])] $A^{\alpha\beta} = g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta$; les variétés (3.11) sont alors, soit imaginaires, soit trajectoires orthogonales du champ de vecteur $\vec{u}$ (donc spatiales) : un tel résultat est peu satisfaisant dans une théorie relativiste où il semble que le domaine d'influence des solutions devrait toujours être déterminé par le cône élémentaire associé à (3.6). Un moyen d'obtenir ce résultat serait de poser $A^{\alpha\beta} = g^{\alpha\beta}$, mais il faudrait en donner une justification physique.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) PHAM MAU QUAN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3049.
([2]) Y. BRUHAT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3545.
([3]) A. LICHNEROWICZ, *cours collège de France*, 1964 (à paraître dans *Comm. in Math. Physics*).
([4]) G. PICHON, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 2, n° 1, 1965, p. 21-85.
([5]) A. H. TAUB, *Phys. Rev.*, 1948, p. 328-334.
([6]) J. LERAY, *Hyperbolic differential equations*, Princeton, 1957.
([7]) LANDAU-LIFSHITZ, *Fluid mechanics*, Pergamon Press.
([8]) H. CABANNES, *Magnétodynamique des fluides*, C. D. U., 1965.
([9]) BOCH-TEH CHU, *Thermodynamics of electrically conducting fluids*, *The Physics of Fluids*, 1959.

(*Institut Henri-Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris* 5e
et *Institut de Mathématiques*, 13, *place Philippe-Lebon, Lille.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Amplificateur paramétrique à modulation-démodulation* ([1]). Note (*) de M. Claude Vidallon, transmise par M. Léopold Escande.

Description des propriétés d'un circuit hyperfréquence d'amplification applicable aux techniques de transmission d'impulsions très rapides.

Les amplificateurs à modulation-démodulation ont une structure de base conforme au schéma de la figure 1. Le principe est le suivant : le modulateur présente un gain de conversion supérieur aux pertes introduites par le démodulateur de telle façon que les performances globales sont celles d'un amplificateur. D'un point de vue mathématique on peut considérer ce circuit comme la succession de deux convertisseurs de fréquences :

1° Convertisseur vers le haut à quatre fréquences;
2° Convertisseur vers le bas à quatre fréquences.

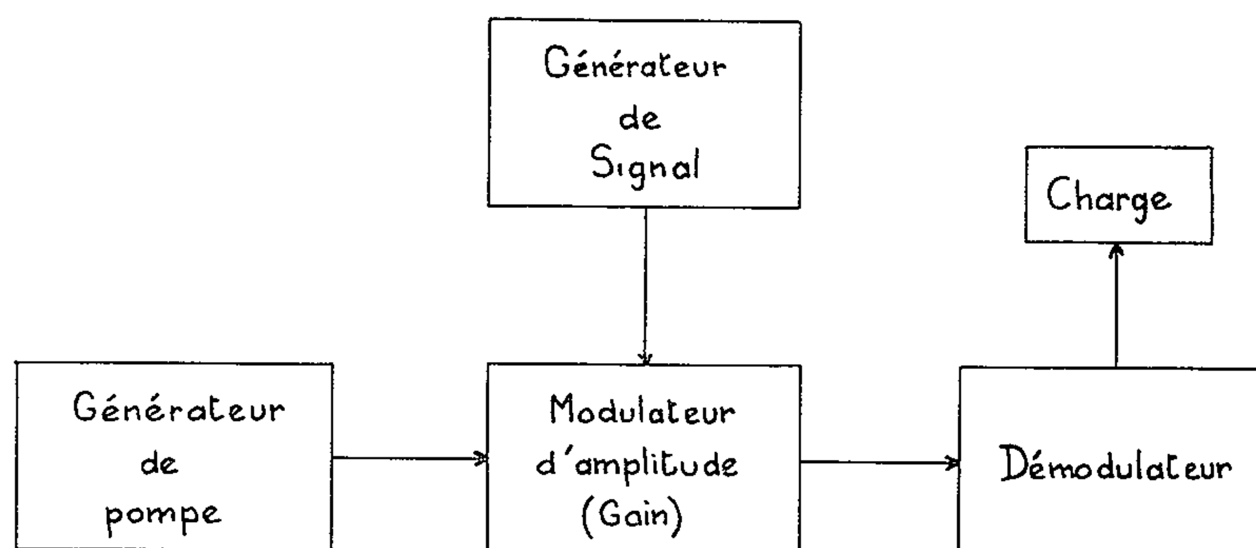


Fig. 1. — Schéma général d'un amplificateur à modulation-démodulation.

Une étude théorique du fonctionnement demande qu'on tienne compte de plus d'une dizaine de paramètres indépendants, et l'on est amené par un souci légitime de simplification, à concevoir des structures qui ne représentent pas toujours la meilleure solution. Par contre dans un abord expérimental on peut souvent parvenir au-delà de ce qu'il est possible de prévoir par une analyse mathématique *a priori*. C'est ainsi que nous avons pu améliorer le rendement dans un rapport supérieur à 10.

Le choix, pour la porteuse, d'une fréquence très élevée permet théoriquement d'obtenir une bande passante très large. Eckhardt et Sterzer ([2]) ont effectivement obtenu des résultats probants avec un circuit sur guide d'onde utilisant une porteuse en bande X. Ils ont eu néanmoins des diffi-

cultés pour obtenir une bande passante large, pour plusieurs raisons, dont en particulier la nécessité de monter la diode modulatrice dans un circuit sélectif.

En partant de l'observation de propriétés simples, il a été possible de faire la synthèse d'un amplificateur qui pallie en partie cet inconvénient en réduisant les éléments d'adaptation à un court-circuit et qui possède de plus un gain beaucoup plus important.

Considérons le quadripole dissipatif constitué par une diode montée dans un tronçon de guide d'onde au moyen d'un porte-cristal. On ferme

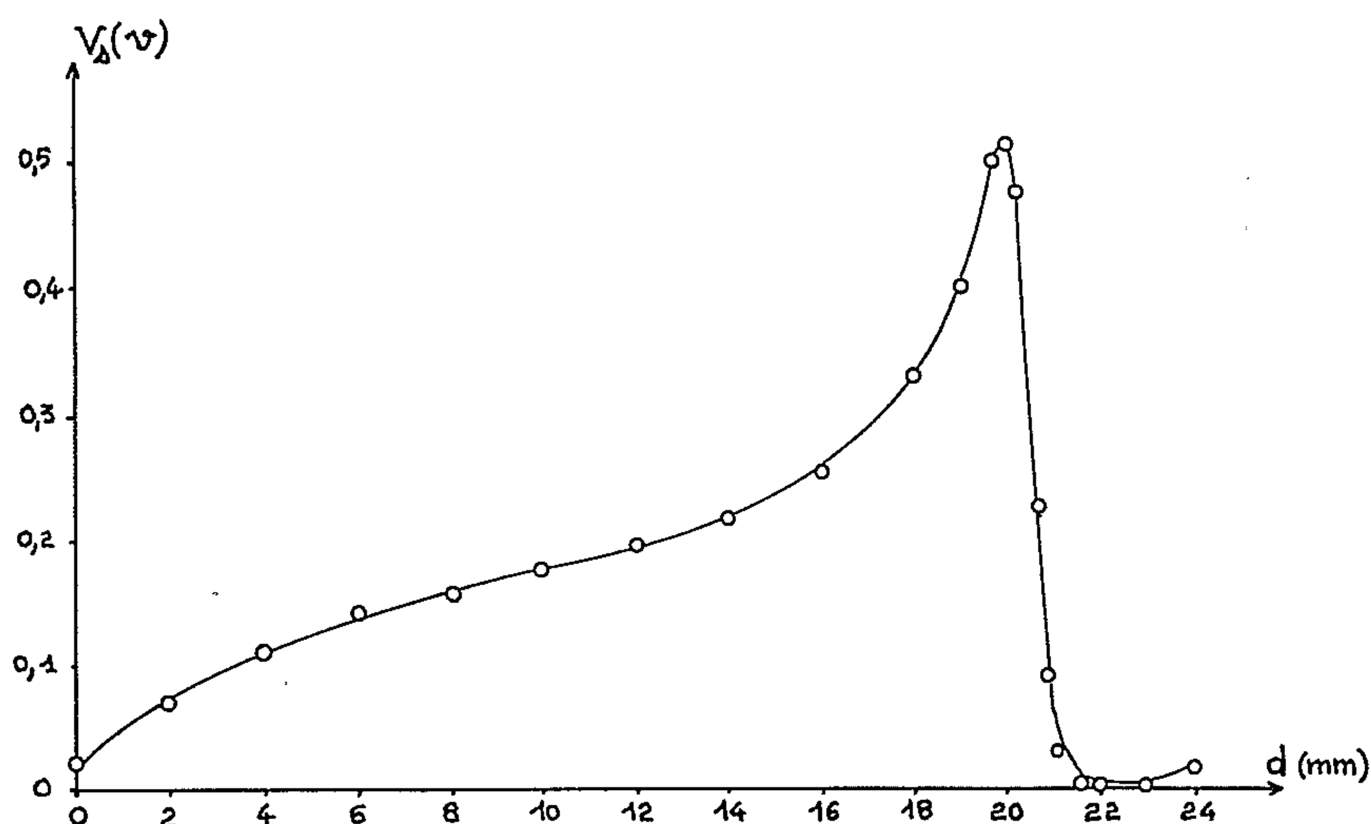


Fig. 2. — Variation de la tension fournie par la diode en fonction de la position du piston de court-circuit.

une des entrées du quadripôle par un court-circuit variable en position et l'on injecte dans l'autre entrée un signal hyperfréquence. La tension délivrée par la diode est fonction de la position du court-circuit (*fig.* 2). On observe que pour un petit déplacement autour d'une position particulière, il y a une grande variation de la tension détectée : ce qui indique un phénomène de résonance de la cavité comprise entre le court-circuit et la diode, pour cette position du piston. En d'autres termes cette grande sensibilité a lieu si l'on fait varier la phase du coefficient de réflexion ramené par le court-circuit autour d'une valeur bien déterminée.

On peut réaliser électriquement d'importantes variations de phase sur le coefficient de réflexion en utilisant la variation de capacité d'une diode paramétrique. On insère la diode entre le détecteur et le court-circuit pour obtenir une structure qui est schématisée sur la figure 3 (circuit à modulation aval par opposition au dispositif adopté par E khardt et Sterzer où la diode est placée en amont).

Pour une fréquence donnée de la pompe le fonctionnement le meilleur sera réalisé par un choix convenable des distances d_1 et d_2. Il existe pour chacun de ces paramètres une série de valeurs possibles et pour obtenir la meilleure bande passante on choisira les plus courtes.

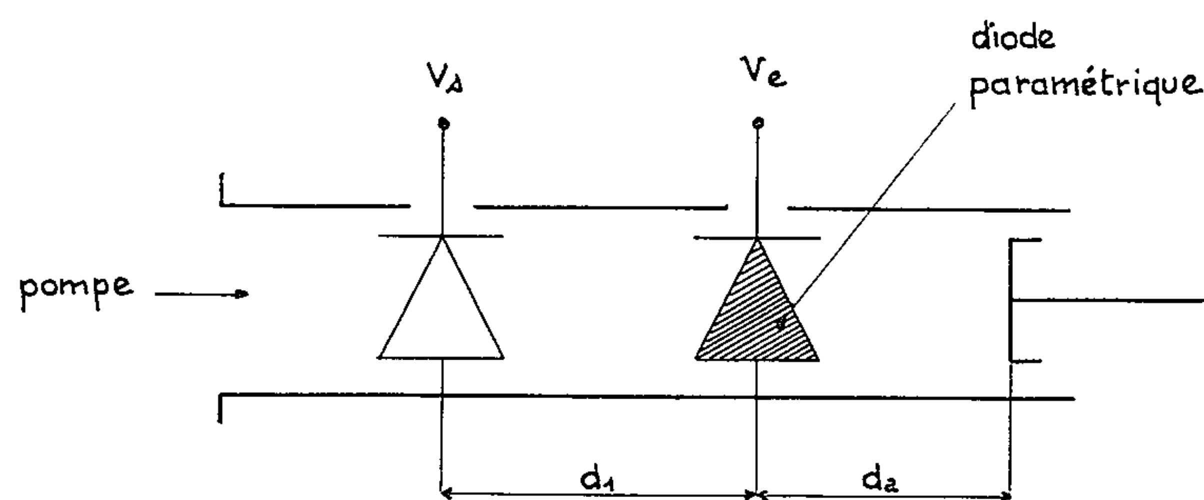


Fig. 3. — Schéma de l'amplificateur à modulation aval.

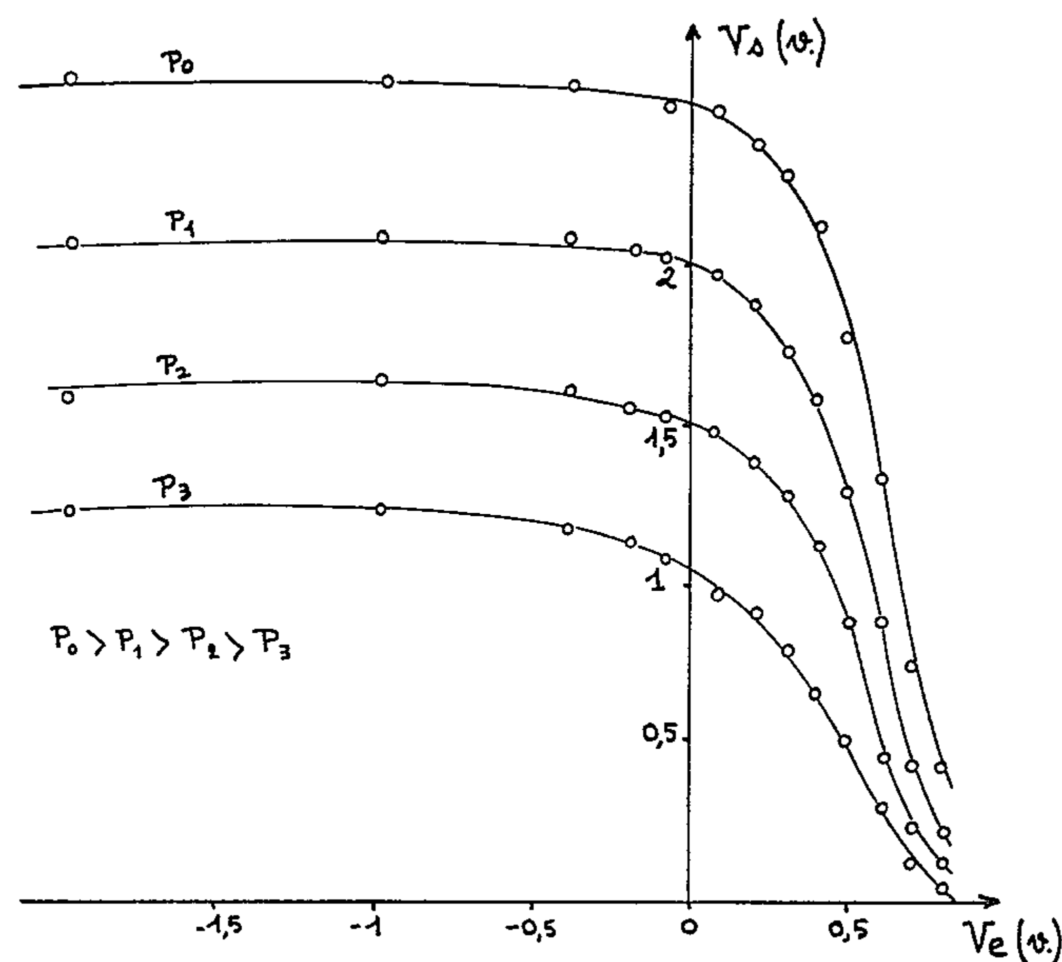


Fig. 4. — Caractéristique de transfert de l'amplificateur expérimental (Charge : 12 kΩ). Puissance de pompe inférieure à 20 mW.

Un amplificateur expérimental a été construit conformément à ce qui précède. Le détecteur est une diode 1 N 23 B et le modulateur un varactor du type MA 4341 C avec une fréquence de coupure de 55 GHz à — 6 V. La fréquence de pompe choisie est de 9150 MHz. Le réseau des caractéristiques de transfert statiques de cet amplificateur est tracé sur la figure 4 pour diverses valeurs de la puissance de pompe, n'excédant pas 30 mW. On constate que les valeurs optimales de d_1 et d_2 sont sensiblement indépendantes de la puissance de pompe. Pour environ 20 mW de

puissance hyperfréquence on a mesuré un gain de 23 dB, performance qui se compare très favorablement aux 24 dB obtenus par Eckhardt et Sterzer pour une puissance de 300 mW du signal hyperfréquence.

En résumé on voit que la modulation aval a plusieurs avantages sur la modulation amont :

1. Absence d'éléments d'accord sélectifs donc en principe largeur de bande accrue;

2. Gain élevé même pour des puissances de pompe très faibles;

3. Délais internes très courts de l'ordre de 0,1 ns, la distance entre les diodes étant d'environ une demi-longueur d'onde dans le guide.

(*) Séance du 18 octobse 1965.

(1) Étude faite dans le cadre d'une recherche financée par la D. G. R. S. T.

(2) W. Eckhardt et F. Sterzer, *Microwave Carrier Modulation Démodulation Amplifiers and Logic Circuits.* (*P. I. R. E.*, February 1962, p. 148-162).

(*Laboratoire de Physique Mathématique,*
Nouvelle Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,* 31 - *Toulouse.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'étude des phénomènes de conduction dans la base active d'un transistor et leur interprétation par un modèle électrique.* Note (*) de M. **Étienne-Jean Cassignol** et **Yaro Burian** Jr, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs définissent l'impédance de la base active d'un transistor et proposent un modèle électrique pour représenter les phénomènes de conduction liés à cette base compte tenu de la polarisation du courant émetteur et de la fréquence des signaux appliqués.

Pour représenter les phénomènes de conduction liés à la région de base d'un transistor, on ajoute, en général, au transistor intrinsèque une résistance $r_{bb'}$ insérée entre la base virtuelle b' et la base réelle b (*fig.* 1). Une telle méthode ne peut conduire qu'à une image approchée des phénomènes physiques réels, car elle ne tient pas compte de l'amplitude et de la fréquence des signaux appliqués à la base.

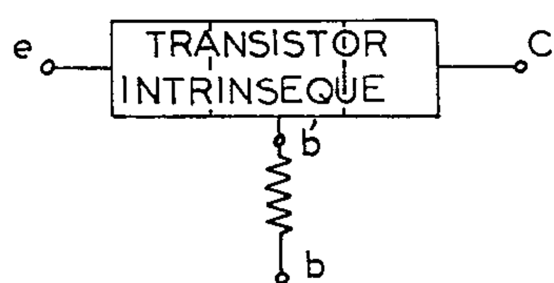


Fig. 1.

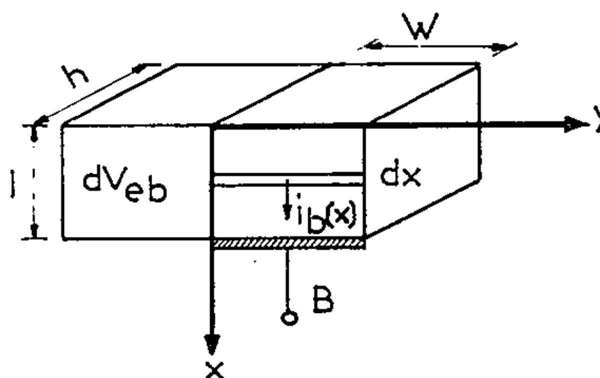


Fig. 2.

Considérons un transistor idéal dont les jonctions émetteur-base et collecteur-base sont supposées planes et parallèles (*fig.* 2). On définit la résistance de base en courant continu par la relation

$$R_{bb'} \equiv \frac{V_{eb}(l) - V_{eb'}}{I_b}, \tag{1}$$

$V_{eb}(l)$, tension aux bornes de la jonction émetteur-base;
$V_{eb'}$, tension intrinsèque aux bornes de la jonction émetteur-base;
I_b, courant base.

La tension $V_{eb'}$ est donnée par [1]

$$V_{eb'} = \frac{kT}{q} \operatorname{Log} \frac{I_e}{I_{es}}$$

ou encore, si l'on suppose le coefficient d'amplification β constant

$$V_{eb'} = \frac{kT}{q} \operatorname{Log} \frac{I_b}{I_s}. \tag{2}$$

Quant à la tension $V_{eb}(x)$, elle varie le long de la jonction émetteur-base, et peut se calculer à partir du modèle de la figure 2 [(2), (3)]. Il suffit de poser

$$\frac{dV_{eb}(x)}{dx} = \frac{\rho}{Wh} I_b(x),$$

avec

$$\mathrm{I}_b(x) = \int_0^x \mathrm{J}_b(x)\,dx \qquad \text{et} \qquad \mathrm{J}_b(x) = \mathrm{J}_s\, e^{\frac{q\mathrm{V}_{eb}(x)}{k\mathrm{T}}};$$

$\mathrm{J}_b(x)$ désigne le courant à travers la jonction au point d'abscisse x. On trouve tous calculs faits, en posant $\mathrm{R} = \rho'/\mathrm{W}h$:

$$(3) \qquad \frac{d^2\mathrm{V}_{eb}(x)}{dx^2} = \frac{\mathrm{RI}_s}{l^2}\, e^{\frac{q\mathrm{V}_{eb}(x)}{k\mathrm{T}}}.$$

Dans le cas d'une base homogène, la résistivité ρ de la base est constante, alors que dans le cas d'une base non homogène, la résistivité ρ est égale à $\left[1/\rho\mu\int_0^{\mathrm{W}}\mathrm{N}(y)\,dy\right]$; $\mathrm{N}(y)$ désigne la concentration d'impuretés dans la base.

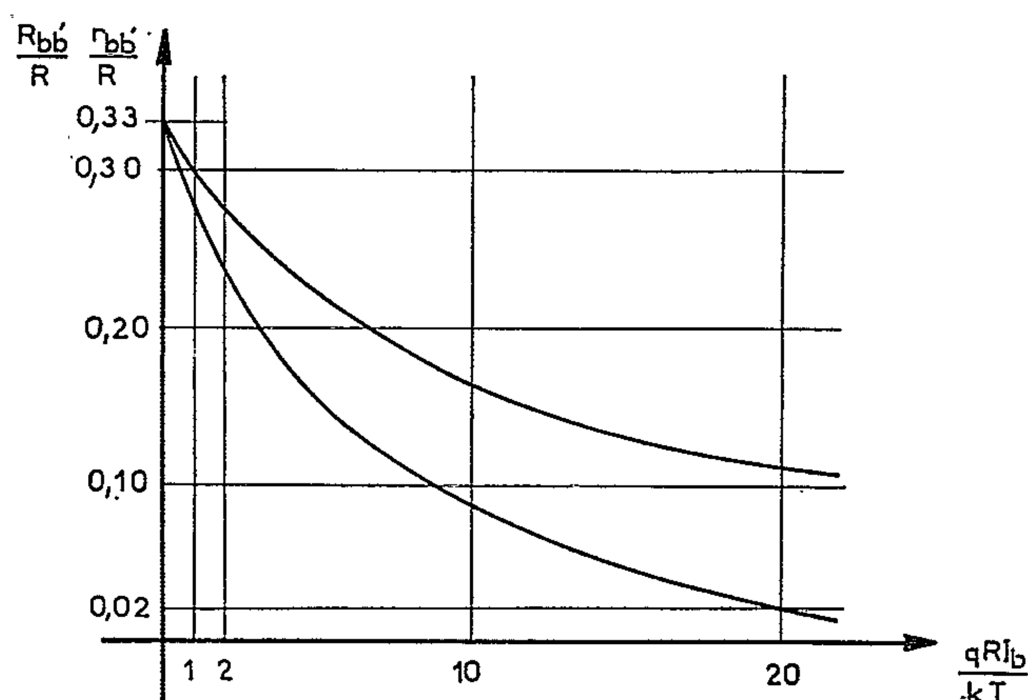


Fig. 3.

Les conditions aux limites s'écrivent

$$(4) \qquad \frac{d\mathrm{V}_{eb}}{dx} = 0 \quad \text{pour } x = 0 \qquad \text{et} \qquad \mathrm{I}_b(l) = \text{courant base}.$$

Compte tenu de (4), l'intégration de (3) conduit à

$$(5) \qquad \mathrm{V}_{eb}(l) = \frac{k\mathrm{T}}{q}\,\mathrm{Log}\,\frac{\dfrac{k\mathrm{T}}{2\mathrm{R}q}\,\dfrac{u^2}{\mathrm{I}_s}}{\cos^2\dfrac{u}{2}},$$

avec

$$u\,\mathrm{tg}\,\frac{u}{2} = \frac{q\mathrm{RI}_b}{k\mathrm{T}}.$$

Des relations (1), (2) et (5), on déduit

$$(6) \qquad \mathrm{R}_{bb'} = \mathrm{R}\,\frac{\mathrm{Log}\,\dfrac{u}{\sin u}}{u\,\mathrm{tg}\,\dfrac{u}{2}}.$$

La figure (3) [courbe (*a*)] indique la variation de $\mathrm{R}_{bb'}/\mathrm{R}$ en fonction $q\mathrm{RI}_b/k\mathrm{T}$.

En régime alternatif et en basse fréquence, la résistance de base est définie par

$$(7)\qquad r_{bb'} = \frac{d(V_{eb} - V_{eb'})}{dI_b} = R\frac{(\sin u - u\cos u)(1+\cos u)}{u\sin u(u+\sin u)}.$$

La courbe (*b*) de la figure 3 représente la variation de $r_{bb'}/R$ en fonction de qRI_b/kT.

En désignant par des lettres minuscules les quantités alternatives, on peut définir l'impédance de base en haute fréquence par la relation

$$Z_{bb'} \equiv \frac{v_{eb} - v_{eb'}}{i_b}, \qquad \text{avec} \quad i_b = Y_{11e} v_{eb'}.$$

Le terme Y_{11e} désigne l'admittance d'entrée d'un transistor intrinsèque et est défini par

$$Y_{11e} = \frac{qI_b}{kT}\left(1 + j\frac{\omega}{\omega_\beta}\right) + j\omega C_t.$$

avec

$$\omega_\beta = \frac{1}{r_{b'e}C_{b'e}}, \qquad r_{b'e} = \frac{kT}{qI_b}.$$

De plus, les capacités $C_{b'e}$ et C_t représentent respectivement les capacités de diffusion et de transition de la diode émetteur-base.

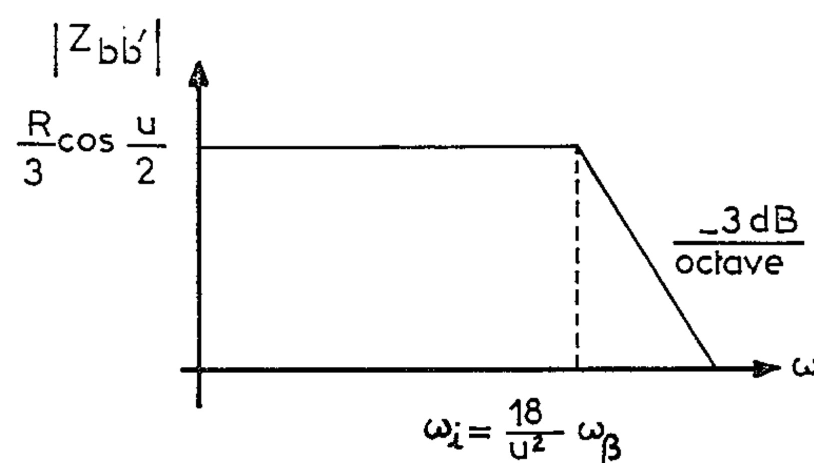


Fig. 4.

Pour calculer v_{eb}, on suit en l'adaptant au régime alternatif la méthode utilisée précédemment. On a

$$\frac{dv_{eb}}{dx} = \frac{\rho}{Wh} i_b(x),$$

avec

$$i_b(x) = \int_0^x j_b(x)\,dx, \qquad j_b(x) = y(x)\,v_{eb}(x)$$

$$y(x) = \frac{qJ_b(x)}{kT}\left(1 + j\frac{\omega}{\omega_\beta}\right) + \frac{j\omega C_t}{l}.$$

L'ensemble de ces équations conduit à

$$\frac{d^2 v_{eb}}{dx^2} = \frac{\rho}{Wh} y(x)\,v_{eb}(x)$$

ou encore si l'on pose $\xi = (u/2)\,(x/l)$, à

$$\frac{d^2 v_{eb}}{d\xi^2} = 2\left\{\frac{1 + j\dfrac{\omega}{\omega_\beta}}{\cos^2\xi} + \frac{2j\omega C_T R}{u^2}\right\} v_{eb}(\xi).$$

Il suffit maintenant d'intégrer l'équation ci-dessus.

Pour simplifier les calculs analytiques, on se place à un niveau de courant tel que la capacité de transition puisse être négligée.

Pour des fréquences élevées, on obtient par la méthode WKBJ ([4])

$$(8) \qquad Z_{bb'} = \frac{R\cos\dfrac{u}{2}}{u\sqrt{\dfrac{\omega}{\omega_\beta}}}(1 - j).$$

La relation (8) et les résultats obtenus en basse fréquence permettent de construire la courbe de la figure 4 qui suggère d'écrire $Z_{bb'}$ sous la forme

$$(9) \qquad Z_{bb'} = \frac{R}{3}\,\frac{\cos\dfrac{u}{2}}{\sqrt{1 + j\dfrac{\omega}{\omega_i}}}.$$

Pour des fréquences inférieures à ω_i l'impédance $Z_{bb'}$ se conduit comme un circuit RC de résistance $(R/3)\cos(u/2)$ et de capacité $u^2/36\omega_\beta$. Dans ce même domaine de fréquences, l'intégration de (20) à partir d'un développement en série de $v(\xi)$ conduirait à un résultat sensiblement analogue.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) E. J. Cassignol, *Physique et Électronique des semi-conducteurs*, Librairie Technique Philips, Dunod, Paris.

(2) J. R. Hauser, *The effects of distributed base potentiel on emitter current injection density and effective base resistance for stripe transistor geometries* (*I. E. E. E. Transactions on electron devices*, 1964, p. 238).

(3) J. M. Gogué, *Les transistors haute fréquence de puissance : Problèmes fondamentaux* (*Onde électrique*, 456, p. 341).

(4) W. J. Cunningham, *Introduction to Nonlinear Analysis*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1958.

(*Laboratoire de Génie électrique,
Institut National des Sciences appliquées,
avenue de Rangueil, Toulouse, Haute-Garonne.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Microanalyse qualitative par images électroniques filtrées.* Note (*) de MM. **Raymond Castaing**, **Ali El Hili** et **Lucien Henry**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'utilisation pour la formation des images en microscopie électronique des électrons qui ont subi dans l'échantillon une perte d'énergie déterminée constitue une nouvelle méthode de microanalyse qualitative à haute résolution.

Lorsqu'un faisceau électronique traverse une préparation les électrons subissent en partie des pertes d'énergie qui sont caractéristiques de la nature locale de cette préparation; tous les corps simples ou composés possèdent en effet un spectre de pertes d'énergie discret et caractéristique et déjà Hillier et Baker ([1]) avaient envisagé la possibilité d'identification d'un corps par la seule connaissance de ce spectre. Cependant les analyseurs de vitesses qui pourraient permettre de telles mesures ne fournissent que le spectre correspondant à l'ensemble des pertes d'énergie subies par les électrons à la traversée d'une région de l'objet relativement étendue; ils ne peuvent donc permettre de déterminer la distribution spatiale d'un composé à l'intérieur d'une région choisie. Ce résultat ne peut être obtenu que par l'utilisation d'un filtre passe-bande de vitesses qui associe les possibilités de la microanalyse par pertes d'énergie à celles de la microscopie électronique; en effet, si l'on réserve pour la formation de l'image les électrons qui ont subi une perte d'énergie caractéristique de l'un des composés de l'échantillon, l'image obtenue révélera précisément la distribution de ce composé dans l'ensemble de la région observée. Remarquons que la possibilité de limiter à une bande d'énergie donnée le spectre des électrons qui viennent concourir à la formation de l'image, jointe au caractère discret des pertes d'énergie subies par les électrons à la traversée d'une couche mince, permet la transposition dans le domaine électronique de la microscopie en couleur.

L'appareil de filtrage des vitesses utilisé dans notre laboratoire comprend un microscope électronique classique, fonctionnant pour des tensions d'accélération V des électrons de 50 à 100 kV, associé à un système dispersif composé d'un prisme magnétique à induction uniforme et d'un miroir électrostatique; l'ensemble constitue à la fois un analyseur et un filtre passe-bande de vitesses [([2]), ([3]), ([4])] (*fig.* 1). Le système dispersif placé convenablement à la sortie de l'objectif du microscope n'introduit sur les images ni astigmatisme, ni chromatisme, ni aberrations géométriques importantes; il en résulte que le pouvoir séparateur est égal à celui de la microscopie électronique classique; il pourrait même le dépasser du fait de l'élimination des aberrations chromatiques. Deux lames de sélection placées au niveau du spectre de pertes d'énergie qui se forme à la sortie

du prisme permettent de sélectionner pour la formation de l'image une bande d'énergie de largeur et de limites réglables à volonté.

Une illustration simple est fournie par les figures 2 *a*, 2 *b* et 2 *c* qui reproduisent les images de la même région d'une couche mince d'aluminium partiellement oxydée. La première reproduit l'image filtrée sans pertes, la seconde et la troisième les images filtrées avec respectivement une

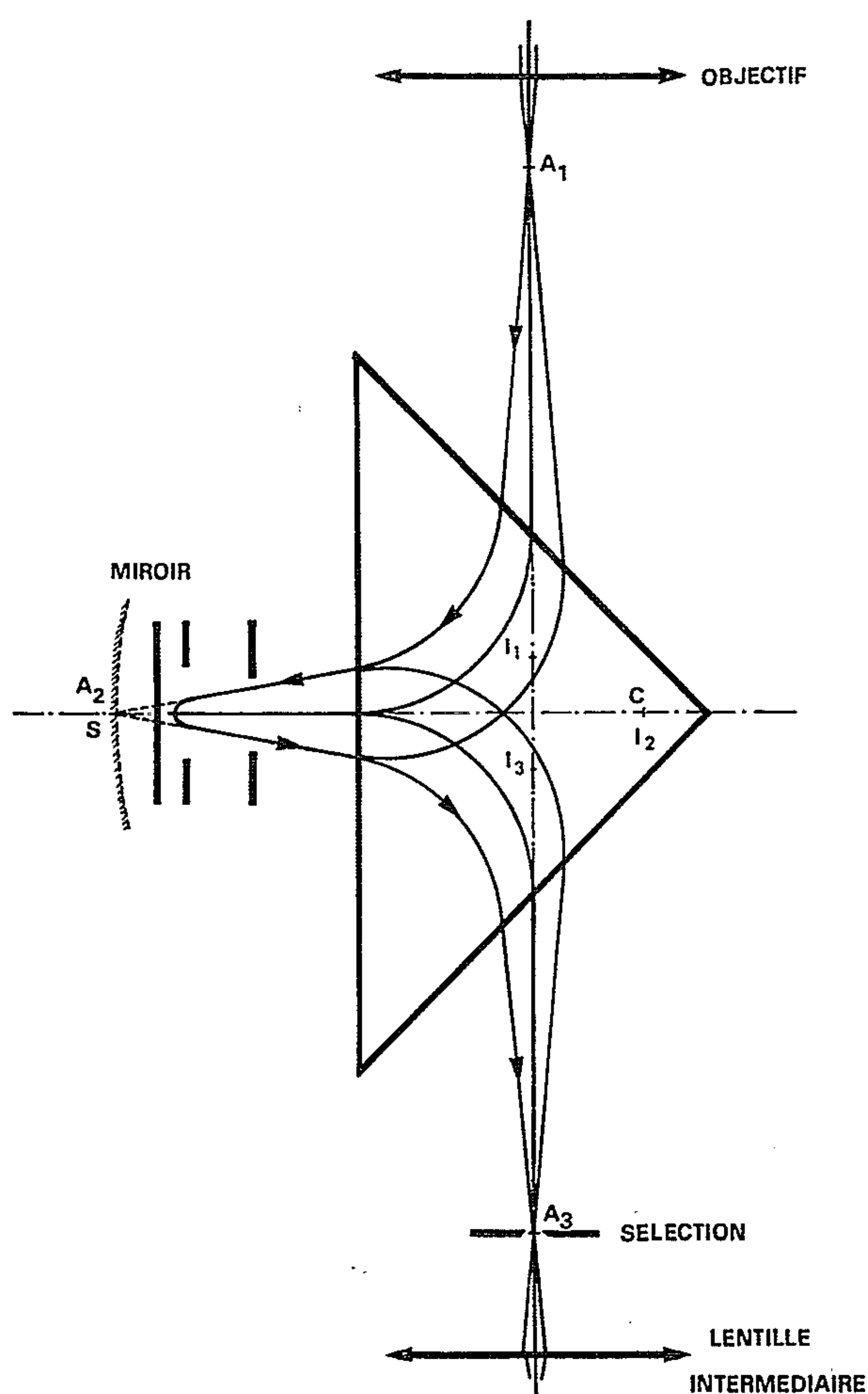
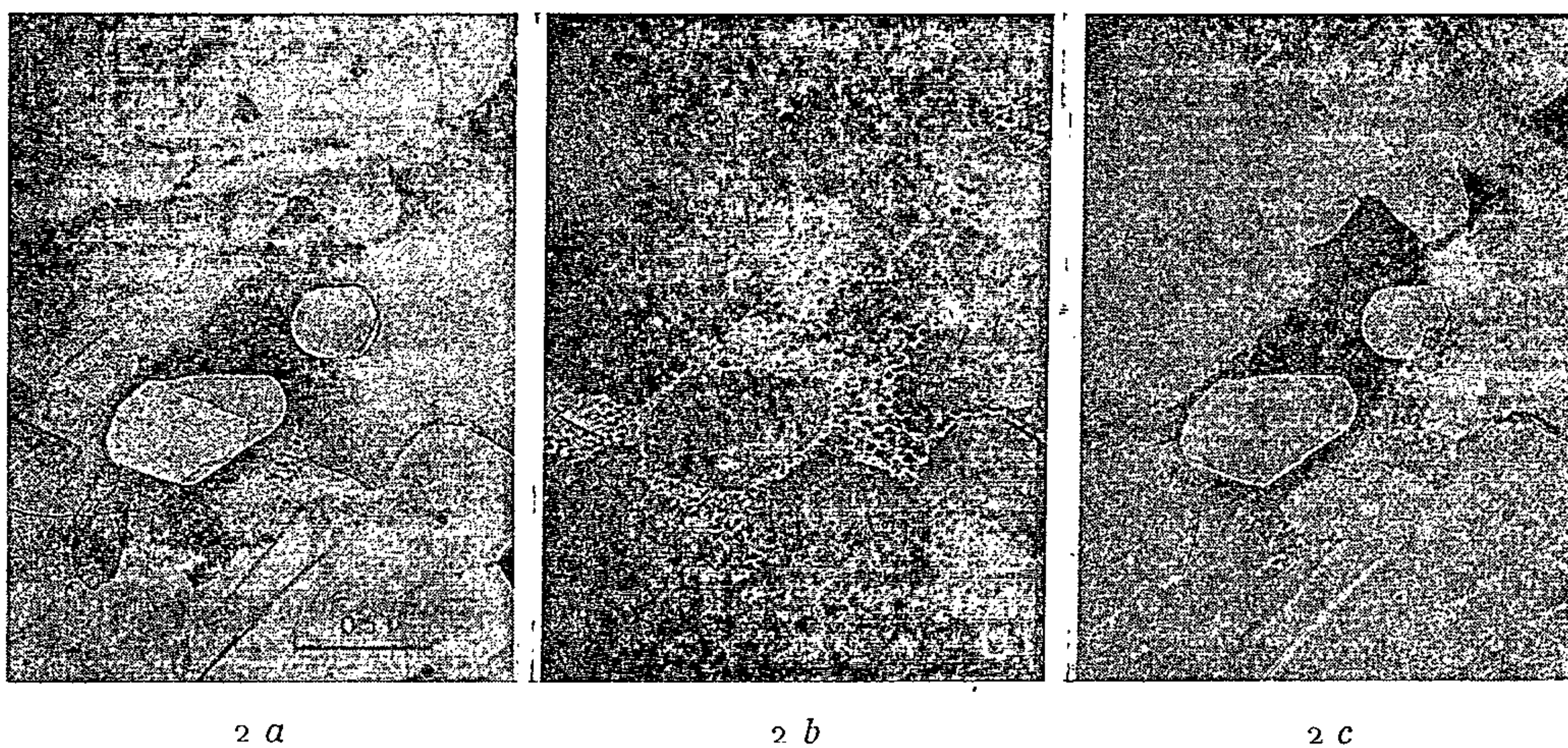


Fig. 1. — Schéma de principe du dispositif de filtrage des vitesses (V = 70 000 V).

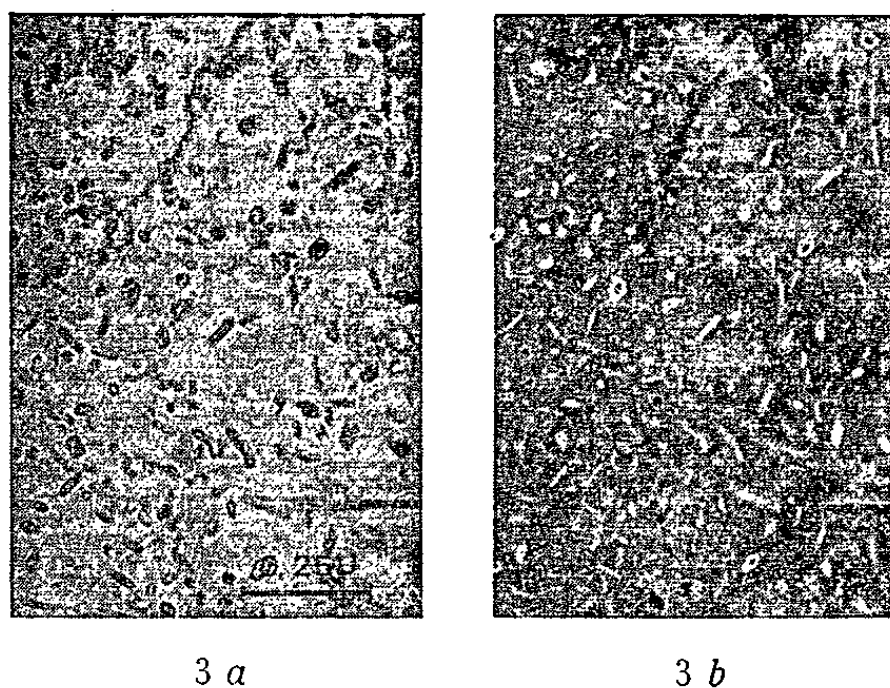
perte caractéristique de l'aluminium ($\Delta E = 14{,}6 \mp 1{,}5$ eV) et une perte caractéristique de l'alumine ($\Delta E = 21{,}4 \mp 1{,}5$ eV). Sur l'image filtrée sans perte apparaissent deux types de régions, les unes lumineuses, les autres plus ou moins opaques, mais les images filtrées montrent que les parties opaques demeurent opaques sur l'image alumine et deviennent lumineuses sur l'image aluminium, ces régions sont donc constituées essentiellement par de l'aluminium. Par contre, les autres régions constituées d'alumine demeurent lumineuses sur l'image alumine et deviennent opaques sur l'image aluminium.

Une application de cette méthode d'analyse à l'identification de phases de dimensions très petites, de l'ordre du centième de micron, et donc difficiles à analyser par des méthodes classiques, est donnée dans le cas



2 *a* 2 *b* 2 *c*

Fig. 2. — Couche mince d'aluminium (obtenue par évaporation sous vide) partiellement oxydée (V = 70 000 V).
(*a*) Image filtrée sans pertes;
(*b*) » » ($\Delta E = 14{,}6 \mp 1{,}5$ eV);
(*c*) » » ($\Delta E = 21{,}4 \mp 1{,}5$ eV).



3 *a* 3 *b*

Fig. 3. — Alliage Al 89,8 %-Zn 7,6 %-Mg 2,6 % aminci électrolytiquement (V = 70 000 V).
(*a*) Image filtrée $\Delta E = 14{,}6 \mp 0{,}75$ eV;
(*b*) » » 20 eV $< \Delta E <$ 25 eV.

de l'alliage Al-Zn 7,6 %-Mg 2,6 %, recuit 72 h à 175°C. La figure 3 *a* reproduit l'image filtrée avec une perte caractéristique de l'aluminium ($\Delta E = 14{,}6 \mp 0{,}75$ eV). Des précipités de petites dimensions apparaissent en sombre sur fond clair; par contre, ils apparaissent lumineux sur un fond sombre dans le cas de la figure 3 *b* qui reproduit l'image de la même région

filtrée avec les électrons situés dans une bande d'énergie comprise entre 20 et 25 eV. Ce résultat montre que ces précipités, qui donnent des pertes d'énergie différentes de celles de l'aluminium, correspondent bien à une phase de composition différente de celle de la matrice. Il s'agit en fait de la phase η-$MgZn_2$.

Bien que nos expériences n'aient porté que sur des examens par transmission d'échantillons minces, la méthode pourrait bien entendu être utilisée en microscopie électronique par réflexion; le gain en pouvoir séparateur pourrait dans ce cas être considérable.

Quelques difficultés rencontrées dans l'utilisation de cette méthode d'analyse proviennent de la structure même des spectres de pertes d'énergie. Il est d'abord fréquent que des pertes caractéristiques recouvrent une bande du spectre de plusieurs électrons-volts : des pertes de ce type correspondant à des composés différents peuvent alors être en partie confondues et difficiles à séparer par les lames de sélection. Par ailleurs, l'existence d'un fond continu plus ou moins intense, qui se superpose au spectre discret, se traduit par un affaiblissement du contraste plus ou moins important sur les images filtrées avec pertes. La bande d'énergie utilisée pour la formation de l'image comprend, en effet, en plus d'une perte discrète, une bande de ce fond continu qui n'est pas caractéristique d'un composé déterminé de la région analysée.

Mais la principale difficulté provient du fait qu'on possède actuellement trop peu de renseignements concernant la valeur des pertes d'énergie des électrons à travers la matière; l'interprétation des images est en conséquence souvent incertaine et nécessitera une étude plus approfondie des phénomènes qui interviennent dans le processus conduisant aux pertes d'énergie caractéristiques. C'est d'ailleurs cette étude qui donnera tout son intérêt à cette nouvelle technique d'analyse.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) J. Hillier et R. F. Baker, *J. Appl. Phys.*, 15, 1944, p. 663.
(2) R. Castaing et L. Henry, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 76.
(3) R. Castaing et L. Henry, *Journal de Microscopie*, 3, 1964, p. 133-152.
(4) L. Henry, *Thèse de Doctorat*, Université de Paris (*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 88, 1964, p. 172).

(*Laboratoire de Physique des Solides,
Faculté des Sciences, Bât.* 210, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

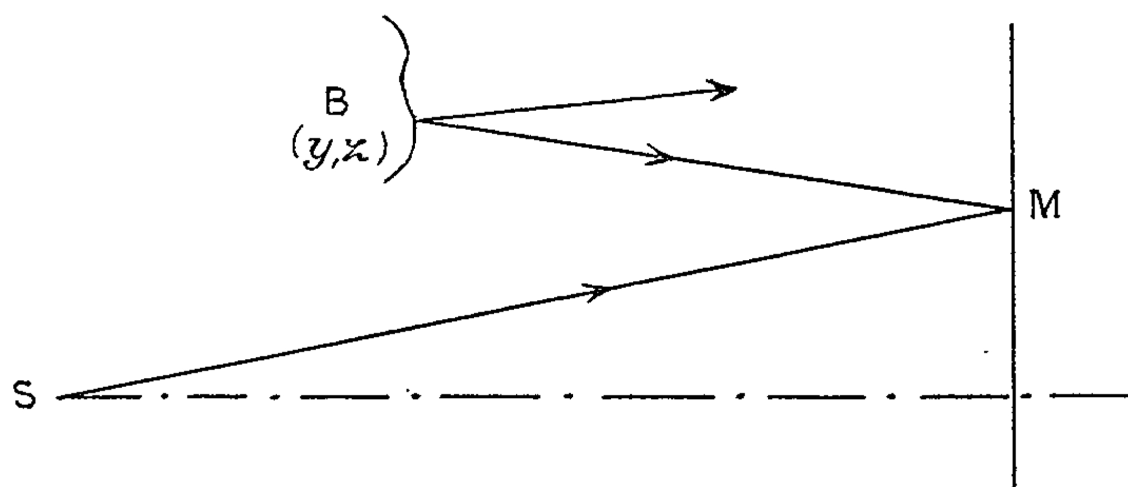
OPTIQUE. — *Contribution à l'étude de l'information en holographie.* Note (*) de M. **Henry Royer**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les dimensions finies de la plaque photographique et la nature diffusante de l'objet limitent la quantité d'informations transmises par un hologramme. Nous nous proposons d'étudier ici l'influence de ces éléments sur la qualité de l'image obtenue.

Il a été établi que, dans l'expérience des hologrammes de Gabor [(1), (2)], l'intensité reçue par la plaque photographique lors de la prise de vue est proportionnelle à l'intégrale

$$\int_{\text{objet}} [s^2 + b^2_{(y,z)} + 2sb_{(y,z)} \cos\varphi_{(y,z,M)}]\, dy\, dz,$$

s et b désignent les amplitudes envoyées en un point M de l'hologramme respectivement par la source S et par un point B de l'objet (*figure*). φ est la différence de phase existant entre s et b.



Dans cette expression nous nous intéressons seulement au terme

$$2s \int_{\text{objet}} b_{(y,z)} \cos\varphi_{(y,z,M)}\, dy\, dz$$

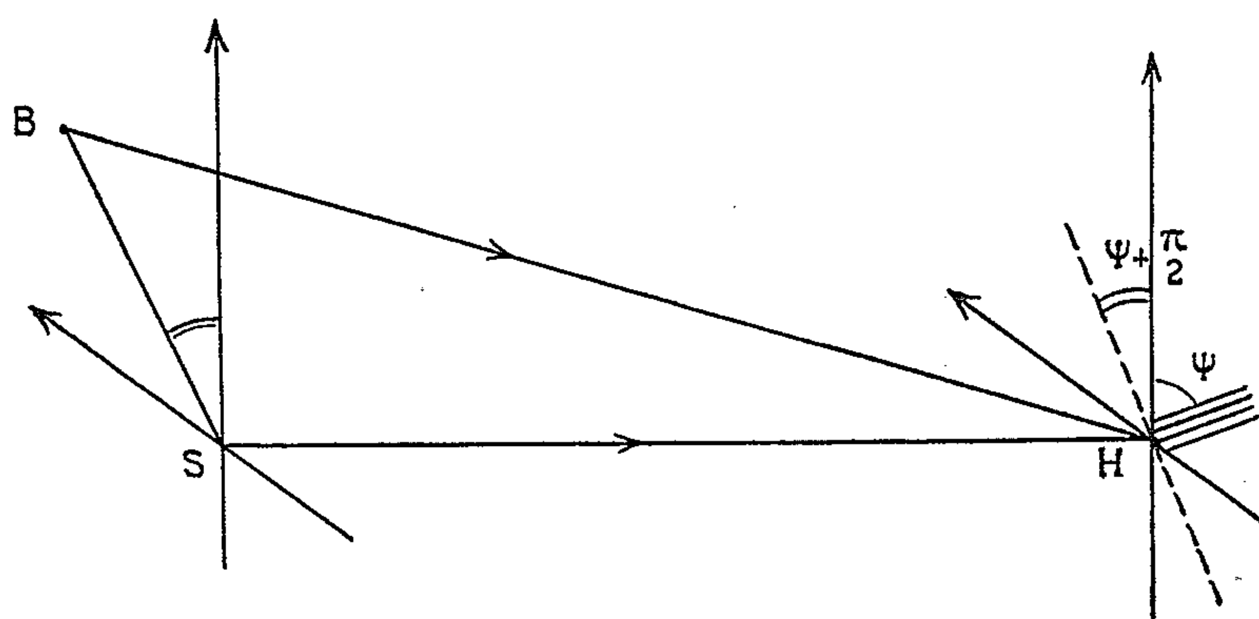
qui seul contribue à former l'image. On peut considérer ce terme comme une somme d'éléments $b_{(y,z)} \cos\varphi_{(y,z,M)}\, dy\, dz$; dans chaque élément la quantité $b_{(y,z)}$ constitue l'information à conserver et $\cos\varphi$ la porteuse modulée par b.

Nous nous placerons ici dans le cas où la source de référence S est dans le plan de l'objet; si les dimensions de l'hologramme sont assez faibles (optique de Gauss) le cosinus détermine une fréquence spatiale constante, ce qui justifie alors la notion de porteuse. De plus, l'hologramme représente alors la transformée de Fourier de l'image (3).

L'hologramme constitue ainsi une superposition d'ondes porteuses qui correspondent chacune à un point B déterminé; précisons la position

de ce point; si nous définissons la porteuse par la fréquence ν des franges et leur orientation ψ, le point correspondant est situé dans le plan BSH coupant l'hologramme suivant une droite d'azimut $\psi + (\pi/2)$ et le rayon BH fait avec l'axe optique SH l'angle θ tel qu'on ait

$$\nu = \frac{\theta}{\lambda}. \tag{1}$$



Il est alors naturel de penser que les informations concernant chaque point sont enregistrées de façon inégale, ceci pour deux raisons :

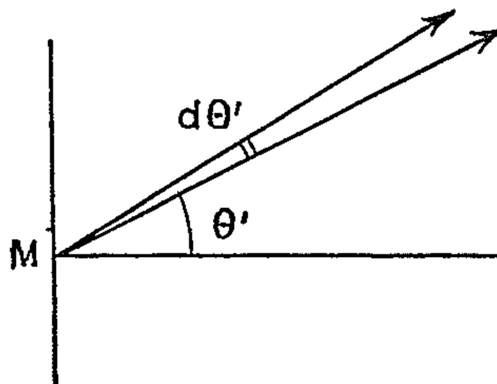
a. Pour que les informations soient transmises lors de la restitution, il faut que la porteuse ait pu être enregistrée. De la qualité de cet enregistrement dépendra la fidélité de la reproduction des points correspondants.

Cette étude a été effectuée par G. Fourtunato [4], qui a pu ainsi établir l'influence de la courbe de transfert de l'émulsion sur la qualité de l'image.

b. Supposant la porteuse correctement enregistrée, il nous reste à déterminer l'influence du montage-même sur l'image, indépendamment des aberrations géométriques qui ont déjà été calculées [[5], [6], [7]].

Conservons les hypothèses précédentes : la demi-largeur de la tache image d'un point est donnée par

$$\cos\theta'\, d\theta' = \frac{\lambda'}{L}, \tag{2}$$



λ' est la longueur d'onde utilisée à la restitution;
θ' est l'angle de champ dans l'espace image;
L désigne la longueur sur laquelle la porteuse est enregistrée.

Sachant que θ' est relié à la fréquence de la porteuse par (1), on obtient

(3) $$\frac{1}{\sin\theta'\,d\theta'} = \mathrm{KN},$$

K est l'ordre de diffraction. Nous prendrons $\mathrm{K} = 1$; N est le nombre total de franges enregistrées sur la longueur L.

Pour un angle de champ donné, la résolution est donc proportionnelle au nombre total de franges enregistrées. Ce résultat est à rapprocher de la résolution spectrale du réseau plan. La définition dans l'image augmentera également si l'angle de champ est plus fort.

Ceci permet d'expliquer un fait constaté par tous les expérimentateurs : la qualité de l'image obtenue par holographie est meilleure pour un objet diffusant.

Pour un objet suffisamment diffusant, la lumière qu'il transmet couvre tout l'hologramme et l'on a

$$\mathrm{N} = \mathrm{H}\nu,$$

où H désigne la dimension correspondante de l'hologramme et ν la fréquence considérée.

Si l'objet n'est pas diffusant, on a

$$\mathrm{N} = \mathrm{L}\nu,$$

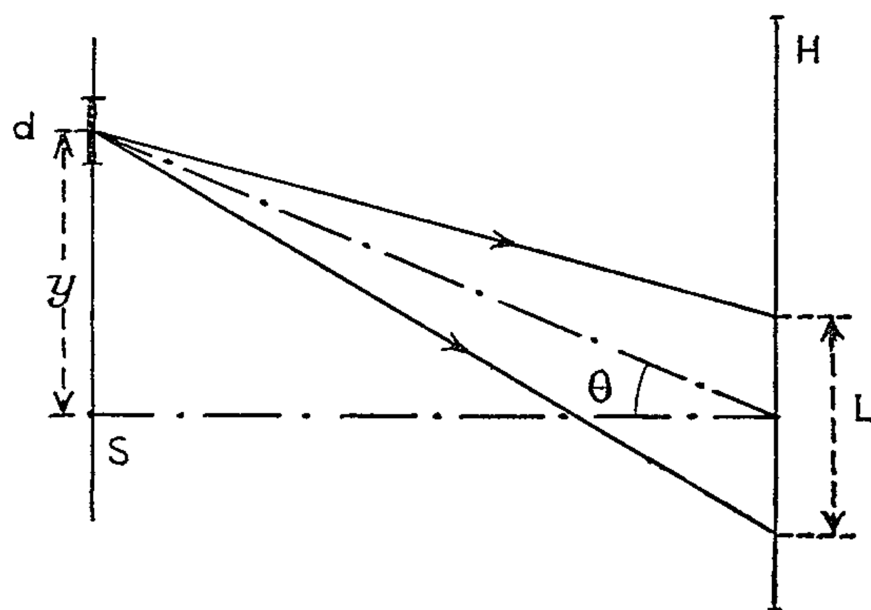
où L représente la dimension de la tache de diffraction émise par un certain détail de l'objet :

$$\mathrm{L} = \lambda\frac{x}{d}, \qquad \text{avec} \quad \mathrm{L} < \mathrm{H};$$

d'où

$$\mathrm{N} = \nu\lambda\frac{x}{d} = \frac{\theta x}{d} = \frac{y}{d},$$

(4) $$\mathrm{N} = \frac{y}{d}.$$



La résolution est donc proportionnelle au rapport de l'ordonnée du détail à sa dimension propre.

Ceci explique que des dessins au trait soient correctement restitués tandis que les plages étendues sont assez altérées.

On peut de cette façon évaluer les dégâts infligés à l'image par des hétérogénéités de la plaque : poussières, rayures ou déchirures de l'émulsion.

Il sera possible d'évaluer les défauts obtenus dans les divers points de l'image en tenant compte des dimensions et des positions des hétérogénéités.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) GABOR, *Nature*, 161, 1948, p. 777 et *Proc. Roy. Soc.*, A, 197, 1949, p. 454.
(2) SMIGIELSKI, Institut Franco-Allemand de Saint-Louis, I, 1965.
(3) STROKE, Cours de l'Université de Michigan, mars 1965.
(4) FORTUNATO, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3553.
(5) ROYER-MARQUET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6051.
(6) LEITH, UPATNIEKS et HAINES, *J. Opt. Soc. Amer.*, 55, 1965, p. 981.
(7) R. W. MEIER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 55, 1965, p. 987.

(*Institut d'Optique, 3-5, boulevard Pasteur, Paris,* 15e.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Vibrations de valence, fondamentales et harmoniques de la pipéridine* $C_5H_{10}NH$ *et de la pipéridine* N *deutériée*-$C_5H_{10}ND$. Note (*) de M. **Georges Lévi**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres des vibrations de valence de la pipéridine et de la pipéridine N deutériée — qui ne possèdent qu'un seul vibrateur NH ou ND — présentent cependant, en phase vapeur comme en phase liquide, deux composantes pour la bande fondamentale ν(NH) ou ν(ND) et pour l'harmonique 2ν(NH) ou 2ν(ND). Plusieurs interprétations peuvent être proposées.

Mme M. Freymann [1] a décelé, pour l'harmonique 3ν(NH) de la pipéridine, quatre composantes qui sont situées, pour le liquide pur, à 9 544, 9 486, 9 353 et 9 258 cm^{-1} (nous les avons observées respectivement à 9 550, 9 470, 9 350 et 9 260 cm^{-1}). Le spectre de diffusion Raman présente deux raies ν NH à 3 307 et 3 339 cm^{-1} [[2], [3], [4]].

Nous avons repris l'examen de ce problème en étudiant la vibration fondamentale et le premier harmonique de valence de la pipéridine et

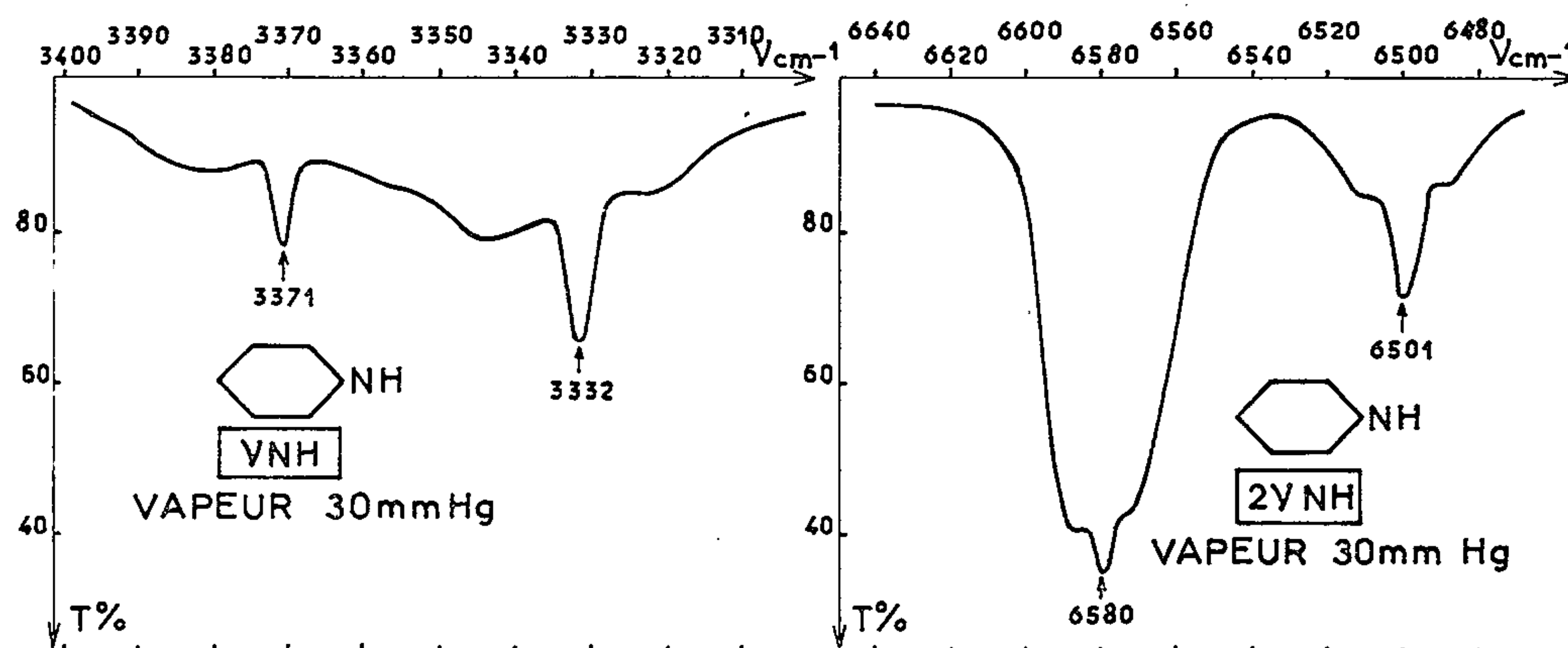


Fig. 1. Fig. 2.

de la pipéridine N deutériée [spectrographe Perkin-Elmer 125; cuve de 1 mètre, à reflexions multiples, pour les spectres des composés en phase vapeur; cuve à épaisseur variable de 0 à 5 mm pour les liquides (purs et solutions diluées)].

La pipéridine (Fluka-purissime) a été purifiée par distillation sur potasse sèche. Nous avons préparé la pipéridine N deutériée par échange avec l'eau lourde en excès, puis extraction continue par de l'hexane sec et distillation sur BaO anhydre (taux de deutération : environ 75 %).

Les figures 1, 2, 3 et 4 (représentant les spectres de la vibration fondamentale ν(NH) et du premier harmonique 2ν(NH) de la pipéridine)

confirment l'existence de deux composantes NH observées en diffusion Raman [(2), (3), (4)].

La comparaison des figures entraîne les remarques suivantes :

1° Le spectre infrarouge de la vibration fondamentale de la pipéridine pure (*fig.* 3*a*) ne présente qu'une bande très large ($\Delta\nu_{1/2} \# 50\ cm^{-1}$). [(5), (6)]. Cet élargissement ne permet pas de discerner les deux composantes.

2° La figure 5 montre ce fait remarquable : ce sont les deux raies du spectre de diffusion Raman qui correspondent aux deux composantes du premier et du second harmonique de la pipéridine pure, alors que la fréquence infrarouge apparaîtrait comme aberrante.

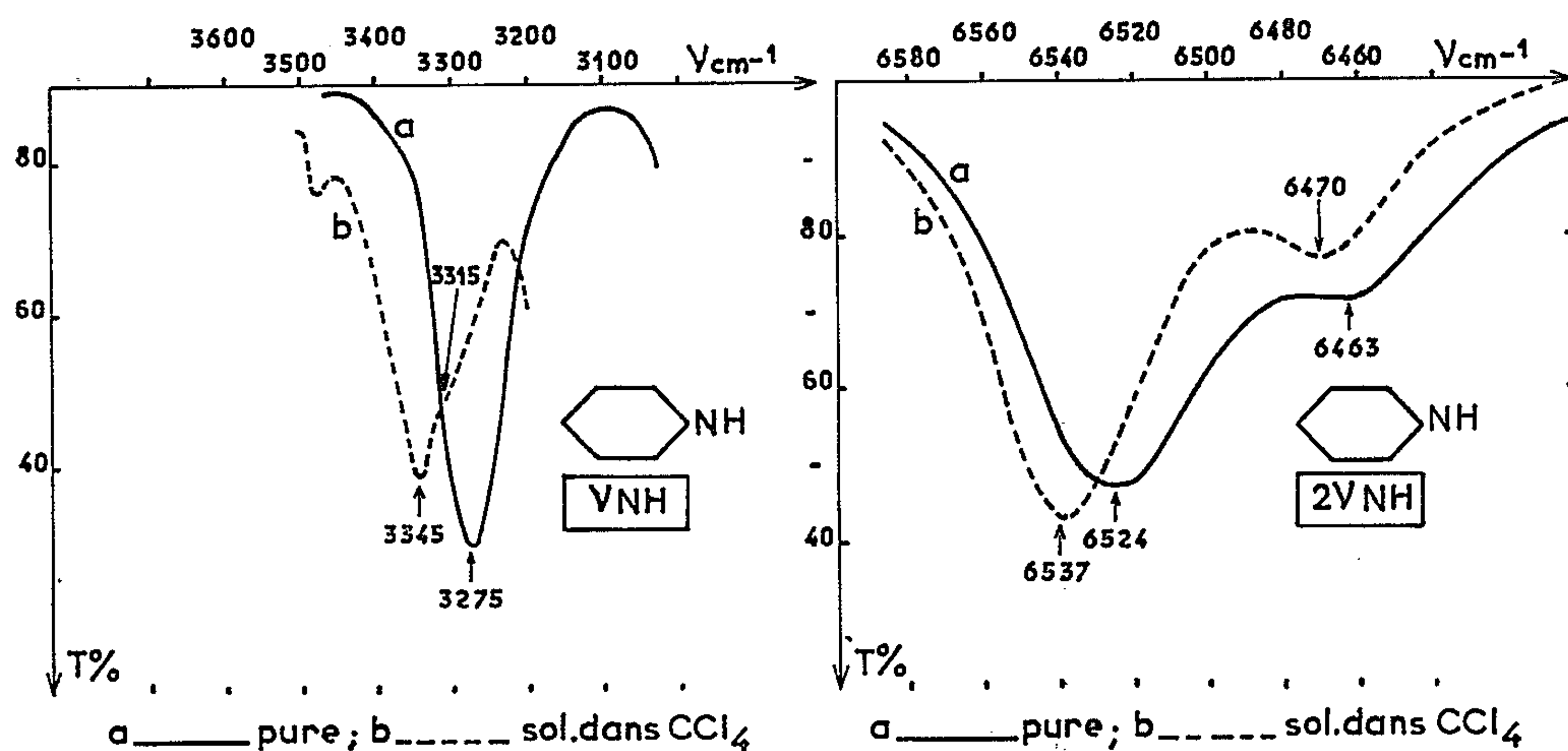


Fig. 3. Fig. 4.

3° L'intensité de l'harmonique $2\nu(NH)$ est beaucoup plus grande que celle du fondamental $\nu(NH)$ [déjà observé pour $(CH_3)_2NH$ et $(C_2H_5)_2NH$ (5)].

4° Il y a inversion des intensités entre les deux composantes de $\nu(NH)$ et de $2\nu(NH)$.

Les spectres de la vibration de valence $\nu(ND)$ de la pipéridine N deutériée présentent également deux composantes :

Vapeur.
- $\nu(ND)$ non observée (très faible),
- $2\nu(ND)$ { 4 907 cm⁻¹ ; 4 842 » } $\Delta\nu = 65\ cm^{-1}$;

Liquide pur.
- $\nu(ND)$ { 2 439 cm⁻¹ ; 2 422 » } $\Delta\nu = 17\ cm^{-1}$,
- $2\nu(ND)$ { 4 872 cm⁻¹ ; 4 818 » } $\Delta\nu = 54\ cm^{-1}$.

Difficultés d'interprétation. — L'interprétation des résultats obtenus exige une distinction entre effets inter et intramoléculaires.

C'est à un effet intermoléculaire qu'est liée la différence entre les fréquences fondamentales infrarouge ($3\,275\ cm^{-1}$) et Raman (3 307 et

3339 cm^{-1}) (ainsi que l'accord entre ces deux dernières valeurs et celles de $2\nu - 3\nu$).

C'est à un effet intramoléculaire qu'est due l'existence de deux composantes pour NH et ND. Il ne saurait s'agir de bande libre et de bande liée (effet intermoléculaire) en raison de leur apparition dans le spectre de la vapeur (*fig.* 1 et 2).

Compte tenu de cette distinction, les diverses hypothèses qu'on peut retenir pour expliquer la présence des deux composantes (vibration symé-

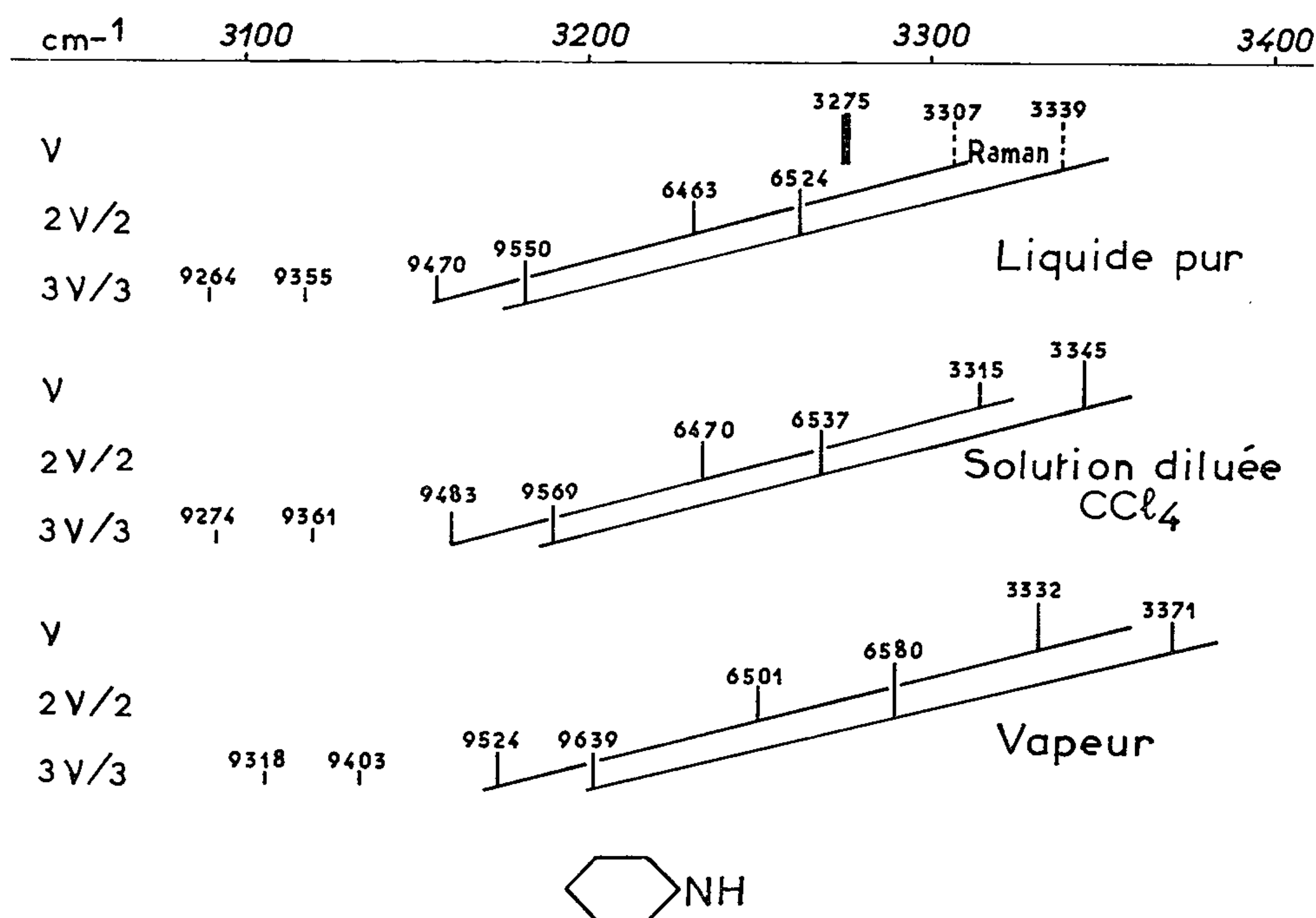


Fig. 5. — Comparaison des fréquences fondamentales et harmoniques.

trique et antisymétrique par rapport au cycle, « bande chaude », formes géométriquement non équivalentes, etc.) appellent de nouvelles expériences.

C'est ainsi que nous avons été conduit à étudier la pyrrolidine C_4H_8NH et l'éthylène imine C_2H_4NH : elles présentent plusieurs composantes pour la vibration de valence NH.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) Mme M. Freyman, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 852; *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 11.
(2) Bonino, Manzoni et Ansidei Pratesi, *Z. Phys. Chem.*, 22, 1933, p. 21.
(3) Bonino, *Rend. Acad. Acad. Nat. Lincei*, 25, 1937, p. 502.
(4) Sirkar, *Indian J. Phys.*, 5, 1931, p. 257.
(5) R. A. Russel et H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 234, 1956, p. 218.
(6) Dodd et Stephenson, *Hydrogen Bonding*, Hadzi, 1957, p. 177.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude de perturbations de bandes infrarouges de l'acétylène par divers gaz comprimés.* Note (*) de MM. **André Savary** et **Stéphane Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie les perturbations (par des gaz non polaires comprimés) de deux types de bandes de la molécule C_2H_2 : une bande de vibration-rotation, de type parallèle donc sans branche Q, pour laquelle on met en évidence un maximum d'absorption situé à l'emplacement de cette branche et une bande de type perpendiculaire, pour laquelle on étudie l'évolution de la branche Q permise.

L'étude des bandes de vibration-rotation d'une molécule active perturbée par des gaz non polaires a donné lieu à de nombreux travaux [(1) à (5)]. Plusieurs effets ont été observés : apparition de bandes interdites, induction de maximums centraux, variation d'intensité de la bande totale, élargissement et déplacement des raies de rotation.

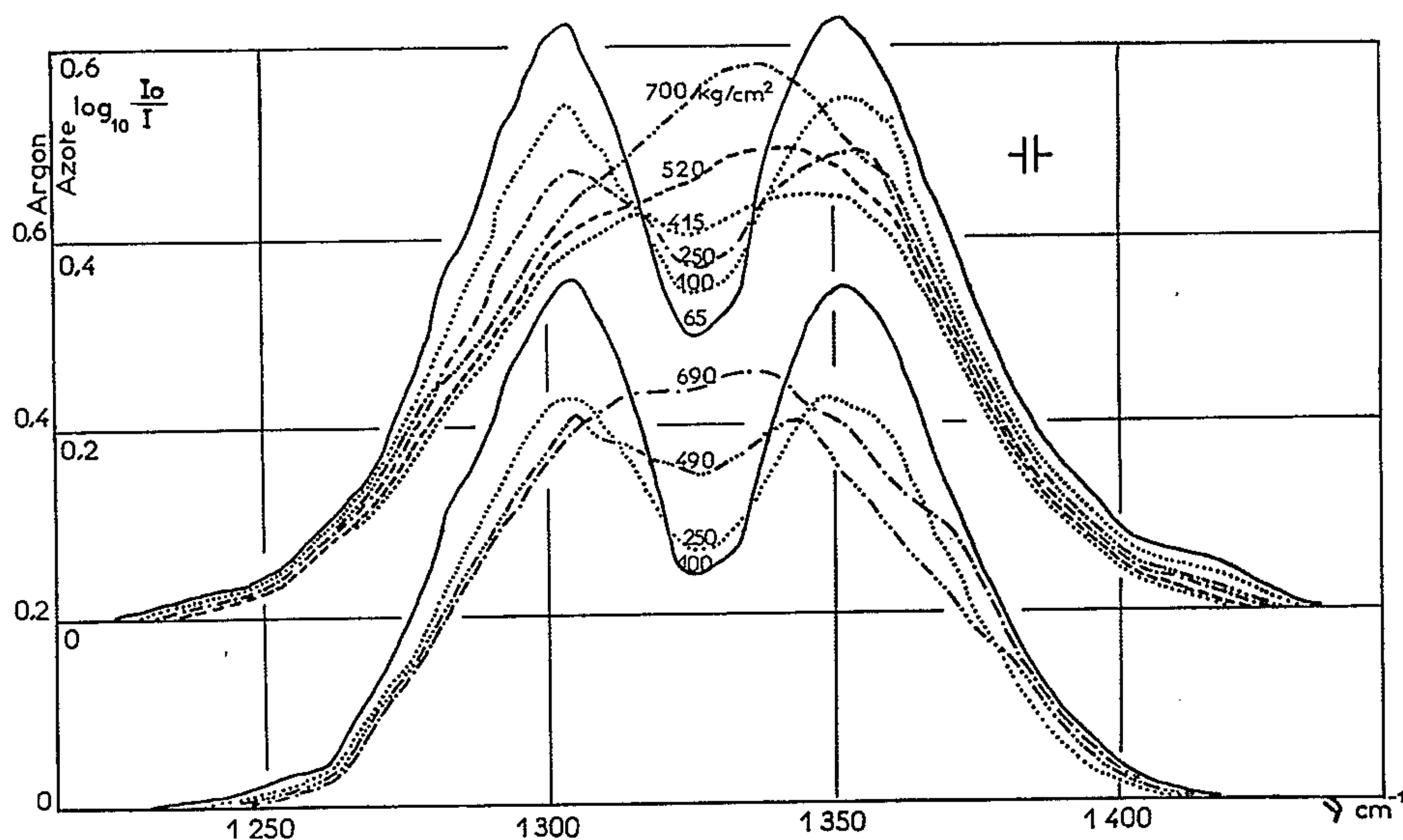


Fig. 1.

Nous avons entrepris l'étude des perturbations apportées au spectre de la molécule d'acétylène en dilution dans des gaz non polaires comprimés. Cette molécule est linéaire et symétrique. Du fait de cette symétrie, seules deux des vibrations fondamentales sont actives dans l'infrarouge. Il s'agit de ν_3 (bande de type perpendiculaire) et ν_5 (bande de type parallèle). L'observation de la fréquence fondamentale ν_3 est gênée parce qu'à cette bande se superpose une bande de combinaison $\nu_1 + \nu_4 + \nu_5$ également

parallèle et centrée à 3 295,56 cm^{-1}. Les vibrations interdites ν_2 et ν_4 ont été mises en évidence [(7) à (11)] par perturbation avec divers gaz compresseurs. ν_1 n'a pu être observée car le centre de sa bande (3 373,3 cm^{-1}) est situé dans la zone d'absorption de la transition fondamentale ν_3 (centrée à 3 285 cm^{-1}).

Nous avons étudié deux bandes de combinaison simples de C_2H_2, l'une de type parallèle $\nu_4 + \nu_5$ centrée à 1328,18 cm^{-1}, l'autre de type perpendiculaire $\nu_1 + \nu_5$ centrée à 4 092,75 cm^{-1}, perturbées par addition d'azote et d'argon.

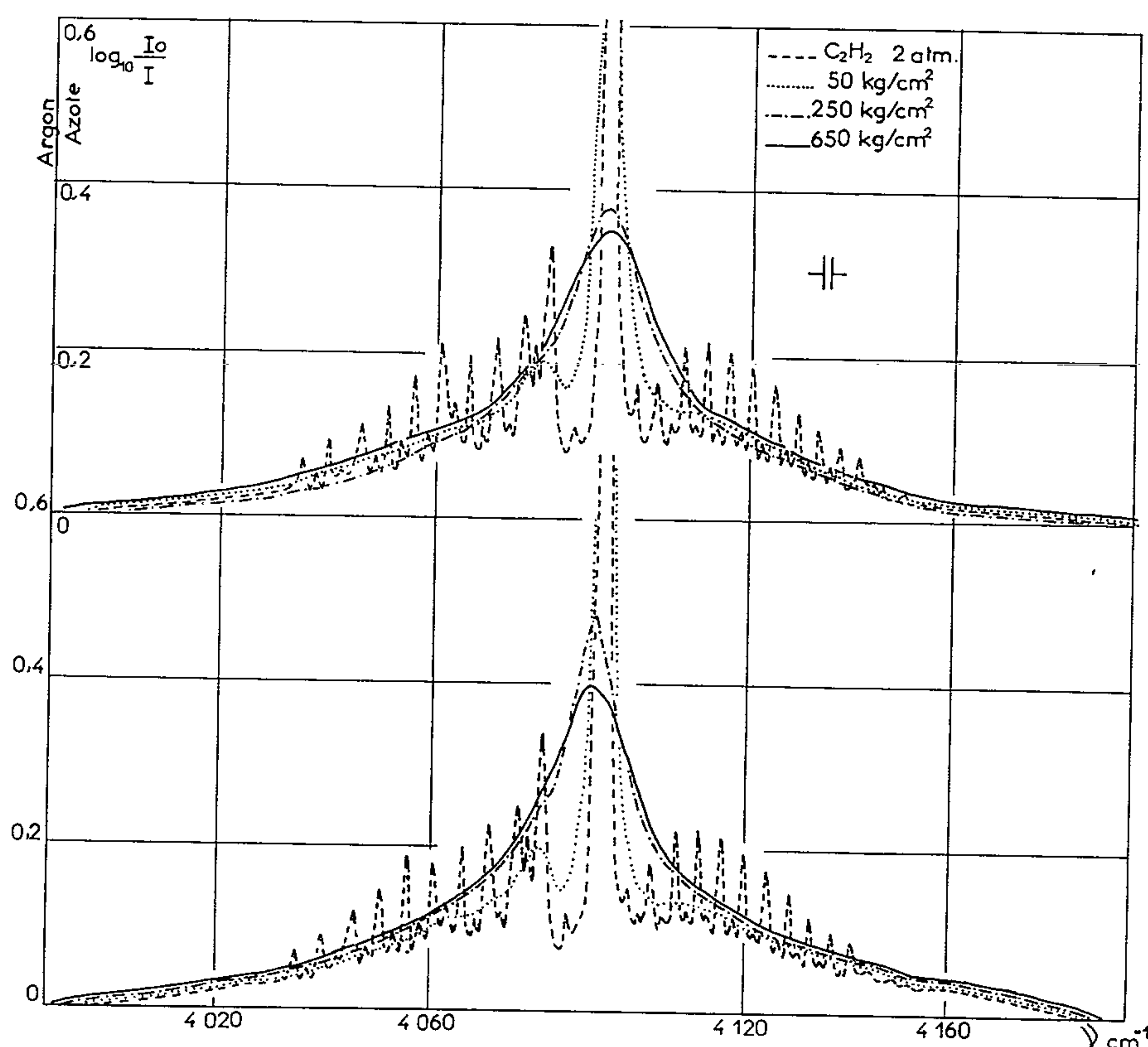


Fig. 2.

Nous avons employé une bombe en acier inoxydable de 21 mm d'épaisseur de gaz munie de fenêtres de fluorine pouvant supporter une pression de l'ordre de 700 kg/cm². Les gaz sont du type commercial le plus pur. La compression est obtenue par détente du gaz perturbateur, préalablement liquéfié dans un réservoir en acier plongé dans l'air liquide (12). Le spectrophotomètre correspond au type Perkin-Elmer 112 G; comme détecteur on utilise au-dessous de 3 μ, une cellule au sulfure de plomb et au-delà un thermocouple.

La bande $\nu_4 + \nu_5$ ne présente pas de branche Q dans les conditions normales. Nous avons utilisé une pression partielle d'acétylène de 350 mm de mercure. Sur les courbes de la figure 1 représentant la variation du profil de la bande en fonction de la pression et suivant la nature du gaz compresseur utilisé, nous remarquons l'apparition d'un maximum central entre deux épaulements, correspondant aux branches P et R dès 500 kg/cm^2. A plus haute pression (700 kg/cm^2) et avec l'azote, nous pouvons également noter que les branches P et R sont totalement englobées dans le maximum central. Ce maximum, situé à l'emplacement correspondant à la branche Q interdite, apparaît d'abord à une fréquence supérieure à celle du centre de la bande puis, avec l'augmentation de pression, il se déplace vers les faibles fréquences. Comme pour le spectre de vibration de HCl, l'effet

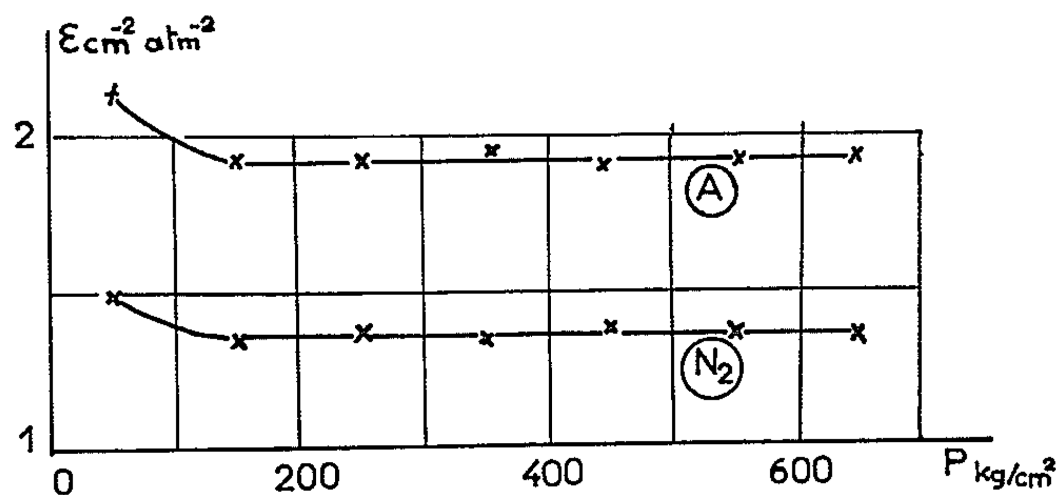


Fig. 3.

perturbateur de l'azote est nettement plus intense que celui de l'argon, mais le pic observé reste beaucoup moins aigu que pour HCl [(1), (2)], gaz polaire.

La bande $\nu_1 + \nu_5$ présente un spectre avec les branches P, Q, R. La figure 2 représente l'évolution de cette bande lors de la perturbation par l'azote et l'argon. La pression d'acétylène utilisée dans ce cas, 2 atm., est plus forte que précédemment, afin d'obtenir une branche Q assez intense. La structure de rotation disparaît totalement pour une pression de gaz perturbateur supérieure à 50 kg/cm^2. La branche Q s'élargit et recouvre dès 150 kg/cm^2 les bords des branches P et R. Nous pouvons remarquer que cet élargissement est plus rapide du côté des faibles nombres d'ondes. La surface de la bande $\nu_1 + \nu_5$ (*fig.* 3) commence par décroître, lorsque la pression croît puis elle reste constante au-delà de 150 kg/cm^2 environ avec N_2 et A, mais avec N_2 pour lequel l'effet perturbateur est plus important la limite atteinte est nettement plus faible. La surface de la bande $\nu_4 + \nu_5$ commence également par décroître, lorsque la pression croît mais, après être passée par un minimum, qui se situe vers 400 à 500 kg/cm^2 correspondant au comblement total de l'intervalle situé entre les branches P et R, elle croît du fait de l'augmentation d'intensité du

maximum central. Des mesures à pressions plus élevées nous permettront de préciser si, comme pour HCl [(1), (2)], cette croissance est linéaire en fonction de la densité relative.

Pour la bande $\nu_1 + \nu_5$, la diminution d'intensité de la branche Q peut être due à l'élargissement à surface constante de cette branche par effet de choc. Pour la bande $\nu_4 + \nu_5$, une interprétation même qualitative de l'apparition du maximum central semble plus difficile à donner; elle doit être basée sur les caractéristiques moyennes du potentiel qui, pour les diverses densités étudiées, modifie l'état dynamique des degrés de liberté d'orientation de la molécule C_2H_2. Dans le cas de molécules polaires telles que HCl, l'introduction aux faibles densités, pour les couples HCl-gaz perturbateur, d'un potentiel non symétrique par rapport au plan perpendiculaire à l'axe intermoléculaire avait permis d'expliquer l'apparition de transitions ne faisant intervenir que le nombre quantique de vibration (13); la symétrie de la molécule C_2H_2 interdit cette interprétation dans le cas présent pour la bande $\nu_4 + \nu_5$. Pour les fortes densités, un défaut de symétrie de l'entourage moléculaire pourrait introduire de tels effets et conduire à l'apparition du maximum central observé sur la figure 1. Il est possible aussi que la notion de couple moléculaire de longue durée de vie [(2), (14)] puisse être utile pour interpréter ces résultats.

La diminution notable d'intensité du maximum de la branche Q et son élargissement, à surface constante pour la bande $\nu_1 + \nu_5$, d'une part, et l'apparition d'un maximum central pour la bande $\nu_4 + \nu_5$ appartenant à une molécule symétrique d'autre part, sont, à notre connaissance, des résultats nouveaux, mais nous croyons utile de préciser les mesures expérimentales en améliorant la résolution pour les basses pressions et en effectuant des mesures à des pressions plus élevées avant d'entreprendre les calculs qui permettront de préciser la nature de ces phénomènes.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) R. Coulon, *J. Rech. C. N. R. S.*, 9, 1958, p. 305.
(2) H. Vu, *J. Rech. C. N. R. S.*, 53, 1960, p. 313.
(3) J. Fahrenfort, *Thèse*, Amsterdam, 1955.
(4) M. Atwood et H. Vu, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3816.
(5) M. Atwood et H. Vu, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3261.
(6) B. Oksengorn, *Spectrochimica Acta*, 19, 1963, p. 541.
(7) R. Kiyama, S. Minomura et K. Ozawa, *Proc. Japan Acad.*, 30, 1954, p. 758.
(8) S. Minomura, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 24, 1955, p. 49.
(9) S. Minomura, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 26, 1956, p. 9.
(10) S. Minomura, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 26, 1956, p. 41.
(11) K. Ozawa, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 29, 1959, p. 1.
(12) S. Robin, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 145.
(13) L. Galatry, *Spectrochimica Acta*, 10, 1959, p. 849.
(14) S. Bratož, *Cahiers de Physique*, 175, 1965, p. 1.

(Laboratoire de Spectroscopie de la Faculté des Sciences de Rennes, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Effets de l'anisotropie moléculaire sur la propagation d'une lumière intense.* Note (*) de MM. **Gérard Hauchecorne** et **Guy Mayer**, présentée par M. Maurice Ponte.

Nous décrivons ici des expériences qui révèlent qu'une partie de l'énergie d'un faisceau lumineux intense, initialement parallèle, se concentre spontanément par endroit et par instant à la traversée de certains liquides. Ces concentrations avaient été prévues par Chiao, Garmire et Townes [1]. La mesure les montre assez fortes pour expliquer le profond désaccord [2] existant entre l'ampleur des effets Raman et Brillouin stimulés dans ces liquides et les prévisions théoriques qui supposaient le faisceau excitateur à peu près homogène [3]. L'étude des critères d'apparition de ces convergences spontanées montre que l'anisotropie électrique des molécules y joue un rôle essentiel.

Expériences photographiques. — Les trois photographies ci-contre sont des images de lumière diffusée dans un liquide traversé par un faisceau laser assez intense pour y produire l'effet Raman stimulé.

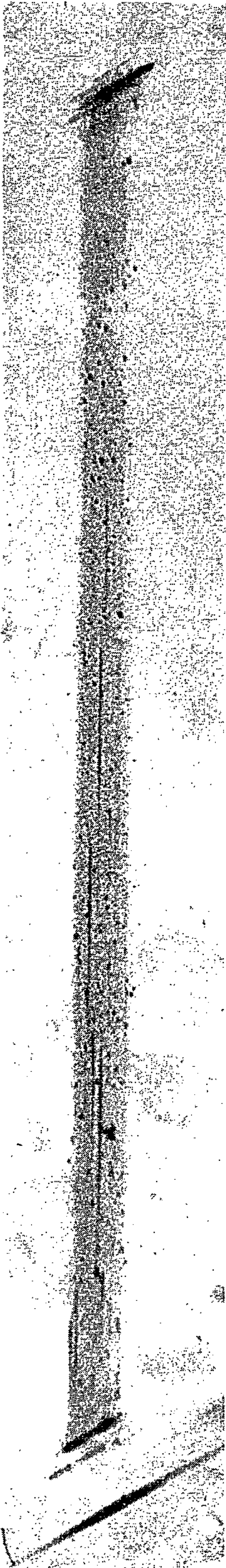
La photo A concerne la lumière rouge du laser diffusée par du sulfure de carbone; elle montre des zones rectilignes longues de 15 à 30 mm, plus brillantes.

La photo B montre dans les mêmes conditions, la lumière diffusée à la fréquence d'une raie Raman ($\Delta\nu = 655\ \text{cm}^{-1}$). On aperçoit des « filaments » qui se prolongent jusqu'à la face terminale de la cuve où ils deviennent de plus en plus nombreux.

La photo C relative à une raie Raman du nitrobenzène ($\Delta\nu = 1345\ \text{cm}^{-1}$) ne montre pas de structure radiale, mais l'on y voit que l'intensité diffusée croît vers la face terminale.

Expériences du quartz immergé. — Un détecteur de lumière linéaire en intensité ne peut donner directement d'information sur l'homogénéité spatiale d'un faisceau, mais un détecteur quadratique le pourra.

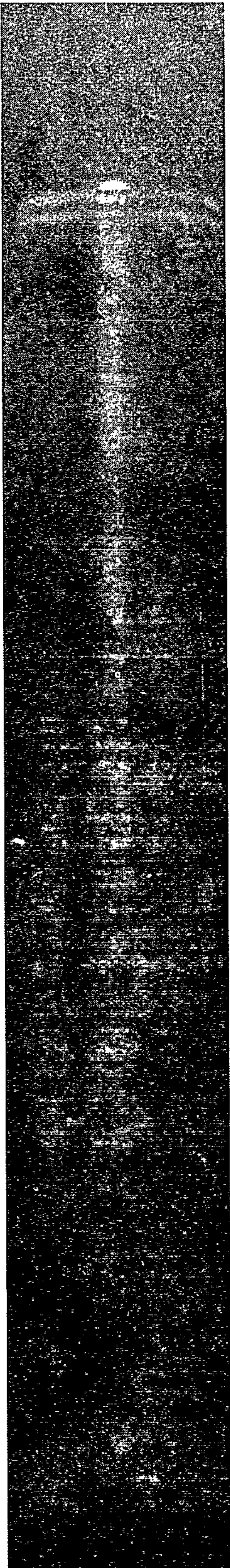
Dans le dispositif de la figure 1, c'est une lame de quartz qui constitue le « mélangeur » optique. Le quartz est assez dissymétrique pour qu'il existe un terme en E^2 dans l'expression de sa polarisation; l'application simultanée de champs électriques E_i aux fréquences ω_1 et ω_2 engendre donc une onde de fréquence $\omega_1 + \omega_2$. On mesure en valeur absolue, à l'aide des cellules C, C′ et C″, les puissances P_L, P_S et $P_{S'}$ du laser et des raies Raman. Le photomultiplicateur PM mesure les puissances relatives des fréquences composites P_{LL} ($\lambda = 3471$ Å), P_{LS} ($\lambda \simeq 3635$ Å pour le nitrobenzène et le chloronaphtalène), P_{SS} ($\lambda \simeq 3825$ Å) et $P_{SS'}$ ($\lambda \simeq 4030$ Å).



A



B



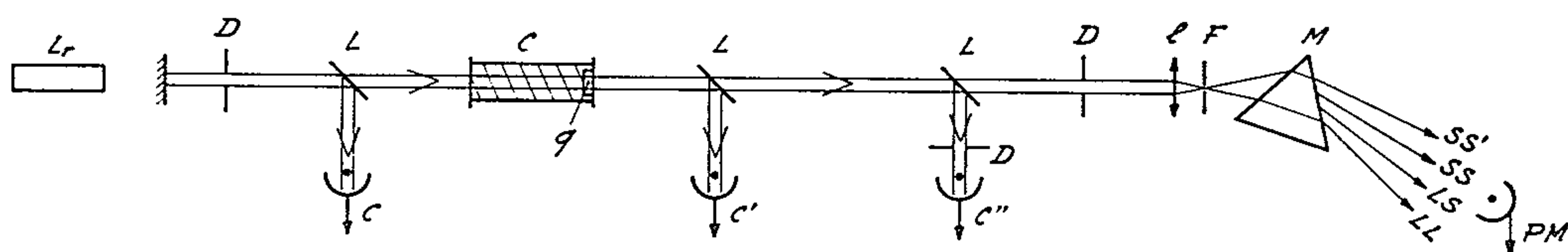
C

Si les faisceaux L et S étaient d'intensités i_L et i_S à peu près homogènes sur leur section commune A, on aurait

$$\frac{P_{SS}}{P_{LS}} = \frac{P_{LS}}{P_{LL}} = \frac{P_S}{P_L}. \qquad (A)$$

Ces équations sont bien vérifiées quand le quartz est placé à une dizaine de centimètres en aval de la cuve. Au contraire, quand par exemple, avec une intensité i_L telle que $P_S/P_L = 10^{-3}$, on réduit progressivement la distance du quartz au liquide jusqu'à l'annuler en l'immergeant, P_{SS} croît de 10^5, P_{LS} de 10^2 et P_{LL} de 2 environ.

On ne peut expliquer ces accroissements spectaculaires sans faire intervenir une concentration spatiale de l'onde S *et* de l'onde L. Envisageons l'hypothèse suivante que confirment les expériences de G. Bisson (4) : l'énergie S est émise par des zones de concentration de section s, de temps



L_r, laser à rubis à déclenchement passif (verre saturable); C, cuve de 11 cm; q, quartz de 104 μ; l, lentille; C, C', C", cellules planes C. S. F.; PM, photomultiplicateur AVP; D_1, D_2, D_3, diaphragmes; F, fente du monochromateur M; L, lames transparentes.

de vie τ où l'intensité laser vaut I_L et l'intensité Raman I_S. L'énergie totale S émise par une zone pendant sa vie vaut $s I_S \tau$ et si N_t zones se sont créées pendant le temps t de la mesure ($t \simeq 10^{-8}$ s), on aura

$$(B) \quad \begin{cases} P_S = \dfrac{N_t s \tau}{t} I_S = \bar{s} I_S, & P_L = A i_L - \bar{s} i_L + \bar{s} I_L, \\ P_{LL} = k A i_L^2 + k' \bar{s} I_L^2, & P_{LS} = k' \bar{s} I_L I_S, \qquad P_{SS} = k' \bar{s} k I_S^2. \end{cases}$$

Nous avons exploité nos mesures en posant $k = k'$. Cette approximation nous paraît justifiée (5).

Au tableau I figurent les valeurs du « taux de compression » I_L/i_L et des rapports I_L/I_S et $\bar{s}/A$ ainsi calculés d'après nos mesures dans diverses conditions.

TABLEAU I.

$A = 0,25$ cm²; longueur de cuve : 11 cm.

Substances.	P_L.	P_S.	$\frac{I_L}{i_L}$.	$\frac{I_L}{I_S}$.	$\frac{\bar{s}}{A}$.
Nitrobenzène	3,3 MW	0,3 kW	3	$3,3.10^2$	$0,9.10^{-6}$
	3,5 »	4 »	3	$1,7.10^2$	$2,6.10^{-5}$
	4,5 »	20 »	2	7.10^1	3.10^{-4}
Chloronaphtalène	4,5 »	1,3 »	1,5	$1,2.10^2$	4.10^{-6}

Quand P_L croît au-dessus de la valeur seuil P_L^0 ($P_L^0 = 3{,}2$ MW), les sources d'énergie S s'éloignent en amont et la diffraction joue sur une longueur suffisante pour augmenter $\bar{s}$ au niveau du quartz ([4]).

La fréquence de composition des deux premières raies Stokes du nitrobenzène est aussi observable à 4030 Å. On trouve $P_{SS'}/P_{SS} = 3{,}6.10^{-2}$ quand $P_{S'}/P_S = 6{,}6.10^{-2}$, avec $P_L = 4{,}5$ MW. Si, au niveau du quartz, les ondes S et S' avaient exactement la même structure spatiale et temporelle, ces rapports devraient être égaux.

On a mesuré une divergence du faisceau S de 2.10^{-2} rad pour $P_S/P_L = 10^{-4}$ et de 1.10^{-2} rad pour $P_S/P_L = 2.10^{-3}$. Ce sont des angles de diffraction de sources de diamètre 35 et 70 μ respectivement. Pour une source de 35 μ, $s/A = 3{,}5.10^{-5}$. En comparant au résultat $\bar{s}/A \simeq 10^{-6}$ du tableau I, on trouve pour $N_t \tau/t$ la valeur 1/40. N_t n'est sans doute pas supérieur à quelques unités car les fluctuations de P_S sont grandes d'un coup à l'autre (on observerait une ou deux concentrations; *cf.* photo B); τ peut être petit, car la largeur spectrale ([6]) vaut 1,6 cm^{-1}.

Pourquoi des concentrations spontanées ? — Le « self-trapping » par réflexion totale ([1]) dans les milieux où le carré E^2 du champ électrique, agit suffisamment sur l'indice n, donne un modèle simple et sûr.

En faisceau parallèle, seule l'orientation moléculaire est assez rapide pour contribuer au terme $\partial n/\partial E^2$ pendant l'impulsion du laser : l'axe de plus grande polarisabilité des molécules est attiré vers l'axe du champ E (polarisation rectiligne) ou le plan de E (polarisation circulaire) et il en résulte une dépendance $\partial n/\partial E^2$ positive. En complétant nos premières mesures ([7]) de biréfringence Δn induites par un champ optique E, nous avons établi que les seuils i_L^0 d'apparition brusque des effets stimulés étaient d'autant plus bas que le $\partial \Delta n/\partial E^2$ du liquide étudié (corps pur ou mélange) était plus grand. Or $\partial \Delta n/\partial E^2$ vaut 1,5 fois $\partial n/\partial E^2$ (formule de Havelock).

Dans un liquide donné i_L^0 est plus grand si la longueur l est plus courte. Pour $l < 10$ cm, on a à peu près $l i_L^0 = $ Cte.

En présence d'un gradient radial d'indice $\partial n/\partial y$, les rayons lumineux subissent une courbure 1/R qui vaut $(1/n)(\partial n/\partial y)$. En calculant $\partial n/\partial y$ sur une aire de cohérence définie par la largeur angulaire du laser (2.10^{-3} rad) et en écrivant que cette courbure intégrée sur la longueur l doit compenser l'angle de diffraction pour que la convergence s'amorce, on obtient comme critère d'instabilité

$$\frac{\partial n}{\partial E^2}\frac{l}{\lambda}E^2 > 0{,}61 \qquad (1)$$

[cette condition s'identifie à celle de Chiao et coll. ([1]) si $l \simeq d^2/\lambda$, où d est le diamètre d'une « aire de cohérence »].

Les mesures ([7]) indiquent qu'aux seuils du chloronaphtalène, du nitrobenzène et de CS_2, on a *en moyenne* sur la section A et sur le temps de résolution de l'appareil (10^{-8} s) :

$$\frac{\partial n}{\partial E^2}\,\frac{l}{\lambda}\,\overline{E^2}=0{,}06.$$

Par le jeu des fluctuations ([8]), dans chaque impulsion laser un petit nombre de zones de diamètre d et de longueur d^2/λ auront un champ E^2 quatre ou cinq fois supérieur à la valeur moyenne, pendant une durée grande devant le temps ([9]) d'orientation moléculaire τ_0 ($\tau_0 < 10^{-11}$ s), et l'équation (1) sera donc à peu près satisfaite, par endroit et par instant. Le mécanisme de convergence opère une discrimination d'amplitude des fluctuations de E^2 et la dépendance de P_S envers i_L reflète la loi statistique de E^2.

Dans les zones de convergence spontanée, l'accroissement de la densité d'énergie résulte de la compression radiale de l'énergie qui traverse initialement une aire de cohérence. Nos faisceaux lasers ont une divergence de 2.10^{-3} rad; le diamètre de l'aire de cohérence d vaut environ 350 μ. La diffraction nous a donné $\delta = 35\,\mu$ pour le diamètre des zones de concentration en fin de cuve. Le rapport $(d/\delta)^2$ ainsi estimé est voisin des « taux de compression » I_L/i_L du tableau I.

Ces concentrations *spatiales*, en renforçant les déphasages $(\partial n/\partial E)^2 (l/\lambda)\, E^2$ peuvent mettre entre les ondes (« modes ») de même structure radiale, mais d'ordre longitudinal différent, une relation de phase qui introduit de surcroît une compression *temporelle* ([4]).

Conséquence des convergences spontanées. — Au bout d'une zone de convergence, l'intensité passe brusquement, dans les conditions expérimentales décrites ici, de 20 à plus de 2 000 MW/cm². Aussitôt, les divers effets stimulés possibles : Raman, Brillouin, ondes d'orientation (correspondant aux « ailes d'anisotropie » de la diffusion de Rayleigh spontanée) entrent en compétition pour transformer l'énergie ainsi concentrée.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) R. Y. Chiao, E. Garmire et C. H. Townes, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 479.

([2]) G. Bret, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2991; G. Bret, F. Gires et G. Mayer, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3215.

([3]) P. Aigrain nous avait suggéré cette explication en 1964.

([4]) G. Bisson, à paraître au *Journal de Physique*.

([5]) J. Ducuing et N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, 133 A, 1964, p. 1493.

([6]) E. Garmire, *Quantum Electronics Conference of Porto-Rico*, édité par Kelley, 1965.

([7]) F. Gires et G. Mayer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2039; M. Paillette, à paraître au *Journal de Physique*.

([8]) N. Bloembergen et Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 720.

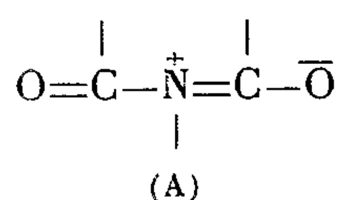
([9]) V. S. Starunov, *Optika y Spectrockopika* (U. R. S. S.), 18, 1965, p. 165.

(*Département de Physique appliquée de C. S. F., Domaine de Corbeville, Orsay, Essonne.*)

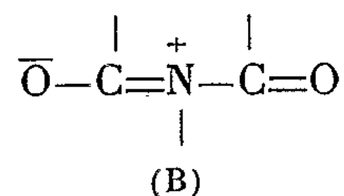
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Intensités des bandes d'absorption infrarouges des carbonyles dans les imides cycliques substitués.* Note (*) de MM. **Christian Fayat** et **André Foucaud**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les imides cycliques présentent, dans leur spectre infrarouge, deux bandes d'absorption, entre 1700 et 1800 cm^{-1}. Les intensités intégrées A_1 et A_2 des absorptions situées respectivement à basse et haute fréquences ont été mesurées. La valeur du rapport A_1/A_2 a été reliée à la nature des substituants fixés sur l'atome d'azote ou sur le cycle carboné. On a montré que le couplage est d'origine électronique et que l'hybridation de l'atome d'azote est un facteur déterminant de la valeur de A_1/A_2.

On observe toujours, dans les spectres d'absorption des imides cycliques, entre 1700 et 1800 cm^{-1}, deux bandes, l'une intense de faible fréquence ν_1 et l'autre faible, de fréquence plus élevée ν_2. Il a été proposé, pour expliquer ce fait, un couplage entre les deux carbonyles, comme dans les anhydrides [1], mais, comme l'a fait remarquer Mirone et Chiorboli [2] à propos de l'anhydride maléique et Matsuo [3] à propos de divers phtalimides, l'hétéroatome, qui relie les deux carbonyles, doit participer à ce couplage. Les structures limites de types (A) et (B) :



(A)



(B)

seraient stabilisées par la vibration antisymétrique. Ceci expliquerait le fait que l'écartement $\Delta = \nu_2 - \nu_1$ des deux bandes soit fonction de la nature du substituant fixé sur l'azote [3]. Dans ces conditions, on devrait observer une dépendance entre les intensités de ces absorptions et la nature des substituants.

Ainsi, dans le but d'étudier la nature du couplage entre les deux carbonyles et l'influence sur ce couplage, des divers substituants, nous avons été conduits à mesurer les intensités A_1 et A_2 des deux bandes ν_1 et ν_2 dans une série de succinimides diversement substitués.

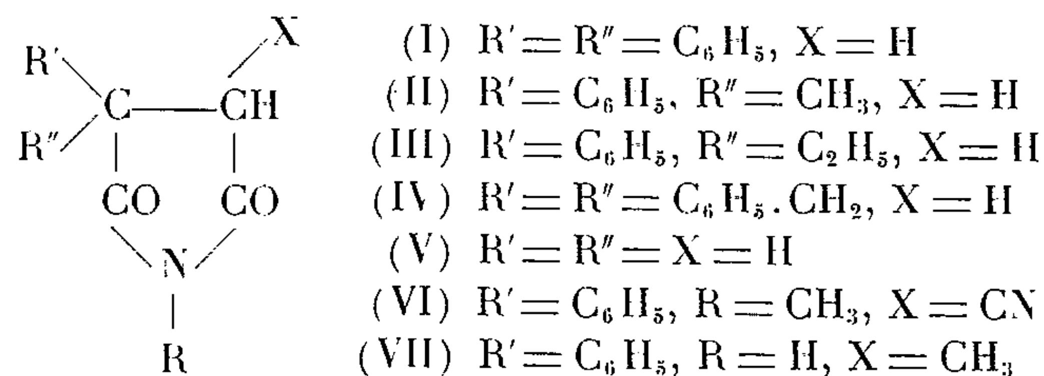
Ces composés, relativement peu solubles, sont étudiés en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone (concentration : 10^{-4} mole/l environ) sous une épaisseur de 2 cm à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle n° 21, équipé d'un prisme de CaF_2. Les associations moléculaires n'interviennent pas dans ces conditions. La largeur spectrale moyenne de la fente est de 1,8 cm^{-1} pour des demi-largeurs de bandes de 12 cm^{-1} environ.

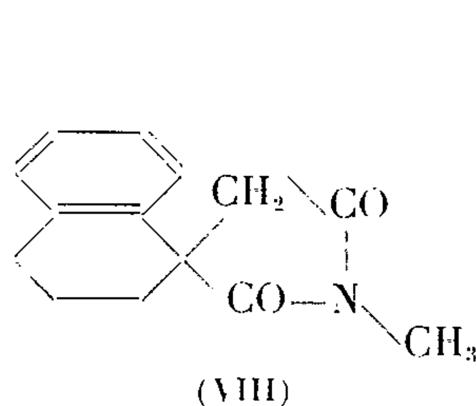
Les coefficients d'extinction moléculaires vrais $\varepsilon(mole^{-1}.l.cm^{-1})$ ont été corrigés compte tenu de la largeur de fente [4].

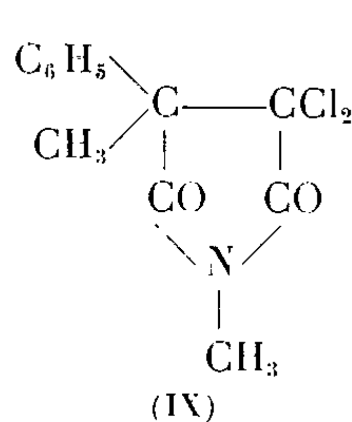
La méthode d'intégration est celle de Wilson et Wells [5]; le domaine d'intégration est d'environ 80 à 100 cm^{-1} (40 à 50 cm^{-1} de part et d'autre

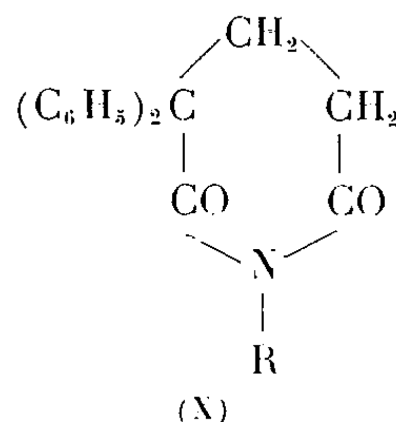
du maximum ou encore 4 à 5 fois la largeur réelle $\Delta\nu_{1/2}$ de la bande à mi-hauteur). Les corrections de demi-largeur de bande apparente et d'ailes ont été effectuées à partir des tables de Ramsay [4].

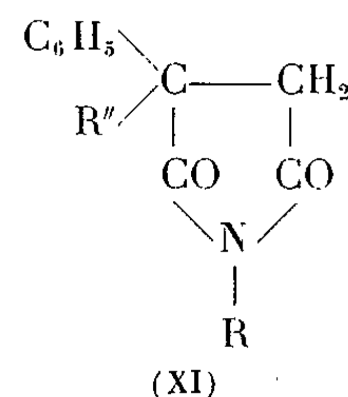
Les mesures des intensités intégrées absolues A_1 et A_2 (en mole^{-1}.l.cm^{-2}) sont estimées à 8 % près pour la bande ν_1 intense et 15 % près pour la bande ν_2 faible. Les fréquences sont données à 1 cm^{-1} près.











Composés.	ν_1.	ν_2.	Δ.	$\Delta\nu^1_{\frac{1}{2}}$.	$\Delta\nu^2_{\frac{1}{2}}$.	ε_1.	ε_2.	$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$.	$10^{-4} A_1$.	$10^{-4} A_2$.	$\frac{A_1}{A_2}$.
(I) R = C_6H_5	1 722	1 784	62	10	9,5	1 900	110	17	6,40	0,39	17
(I) R = C_6H_5—NH	1 731	1 792	61	16	13,5	1 360	130	10	7,50	0,67	11
(I) R = CH_3	1 712	1 784	72	14,5	8,5	1 730	178	10	9,00	0,56	16
(II) R = H	1 735	1 789	52	18,5	15	1 240	185	7	8,30	0,95	9
(II) R = C_6H_5	1 723	1 787	64	9	14	2 420	55	44	8,60	0,27	32
(II) R = CH_3	1 714	1 784	70	8,5	9	2 510	165	15	8,25	0,55	15
(III) R = H	1 732	1 789	57	17	14	1 300	220	6	8,50	1,15	7
(III) R = CH_3	1 710	1 781	71	11	9,5	2 130	165	13	8,25	0,53	15,5
(III) R = C_6H_5	1 721	1 784	63	10,5	10,5	2 260	80	28	8,25	0,32	26
(III) R = OH	1 720	1 792	72	19,5	14	1 100	175	6	7,50	0,86	9
(XI) { R = C_6H_5 ; R'' = H }	1 725	1 786	61	11	16,5	2 240	75	29	7,60	0,39	19
(IV) R = C_6H_5	1 714	1 786	72	13	18	1 490	50	30	6,85	0,34	20
(IV) R = C_6H_5—NH	1 732	1 795	63	16,5	15,5	1 140	85	13	6,70	0,52	13
(IV) R = CH_3	1 708	1 782	74	11	7,5	1 740	180	10	6,75	0,54	12,5
(V) R = CH_3	1 720	1 787	67	28	16	–	–	–	8,30	0,35	24 [a]
(V) R = Br	1 738	1 781	43	8,5	16	2 350	90	25	8,25	0,43	19 [b]
(VI) R'' = C_6H_5	1 727	1 794	67	11,5	15	1 240	140	9	5,88	0,72	8
(VI) R'' = C_2H_5	1 725	1 794	69	12	10,5	1 840	165	11	7,20	0,66	11
(VII) R'' = C_2H_5	1 736	1 786	50	13	12,5	1 330	170	8	–	–	8 [b]
(VIII)	1 710	1 783	73	11	9	2 275	150	15	9,20	0,54	17
(IX)	1 732	1 801	69	9	10,5	2 100	150	14	7,00	0,56	12,5
(X) R = CH_3	1 683	1 729	46	15	15	1 210	220	5,5	6,77	1,12	6
(X) R = C_6H_5	1 696	1 740	44	11	11	1 330	290	4,8	5,35	1,14	4,7

[a] Sans correction pour les ailes des bandes.

[b] Valeurs approximatives.

Il apparaît que $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ et A_1/A_2, tout en différant notablement pour les valeurs les plus élevées, varient dans le même sens. L'intensité A_1 de la bande de fréquence ν_1 est exaltée par rapport à l'intensité du carbonyle d'une cétone, alors que A_2 subit une dépression importante. En outre, A_1/A_2 varie, et beaucoup plus nettement que Δ, avec la nature de R. Ceci confirme l'existence d'un couplage d'origine électronique et non purement mécanique entre les deux carbonyles, avec une fréquence ν_1 pour le mode de vibration antisymétrique toujours inférieure à celle du mode de vibration symétrique ν_2.

Un groupement R, donneur d'électrons, devrait favoriser les structures (A) et (B), qui prendraient ainsi plus d'importance pour $R = CH_3$ que pour $R = H$ ou C_6H_5. On devrait alors observer un renforcement du couplage et une augmentation du rapport A_1/A_2. Or, A_1/A_2 augmente selon la séquence, pour R :



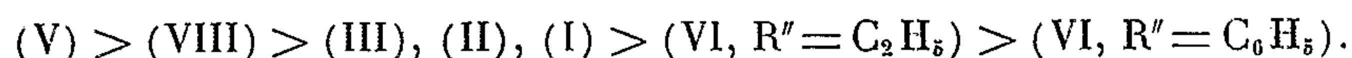
$$H < C_6H_5{-}NH,\ CH_3 < C_6H_5$$

avec une nette différence entre CH_3 et C_6H_5.

Ces résultats s'interprètent en admettant une modification de l'hybridation de l'atome d'azote, comme l'a suggéré Matsuo ([5]) pour expliquer les variations d'écart entre les deux bandes carbonyles des phtalimides. L'introduction du substituant C_6H_5 sur l'azote rapprocherait ce dernier d'une hybridation sp^2, le groupement CO—N—CO serait plus voisin de la planéité et par suite l'importance des structures (A) ou (B) augmenterait. D'ailleurs, les moments dipolaires des phénylphtalimide et phénylsuccinimide sont en accord avec une structure plane du groupement imide ([6]).

Avec les glutarimides (X), A_1/A_2 est nettement plus faible qu'avec les succinimides, et la valeur de A_1/A_2 correspondant à (X, $R = C_6H_5$) est plus petite que celle qui correspond à (X, $R = CH_3$), contrairement à ce qui est observé avec les succinimides. Lorsque $R = H$, A_1/A_2 est voisin de 1,30. Ces résultats sont en accord avec le manque de planéité du cycle des glutarimides.

Les substituants R′, R″ et X influencent aussi A_1/A_2. Ainsi, lorsque $R = CH_3$, A_1 diminue, A_2 augmente et A_1/A_2 passe de 25 à 8 selon la séquence :



$$(V) > (VIII) > (III),\ (II),\ (I) > (VI,\ R'' = C_2H_5) > (VI,\ R'' = C_6H_5).$$

Il en est de même lorsque $R = C_6H_5$. Or, il a été constaté que les constantes d'ionisation (en milieu aqueux) des succinimides avec $R = H$ qui correspondent aux composés précédents augmentent selon la même séquence ([6]). Par contre, A_1/A_2 ne semble pas pouvoir être relié simplement aux fréquences. Ainsi, non seulement la conformation et la tension du cycle, mais aussi les effets électroniques des substituants fixés sur les

atomes de carbone pourraient influencer notablement la structure du groupement imide.

En conclusion, mieux que la détermination des fréquences, la mesure des intensités intégrées A_1 et A_2 des bandes d'absorption des carbonyles est susceptible de nous apporter des éléments intéressants sur la conformation du cycle des succinimides et sur le rôle des substituants. Nous poursuivons actuellement ces recherches sur de nouvelles séries d'imides et d'anhydrides.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

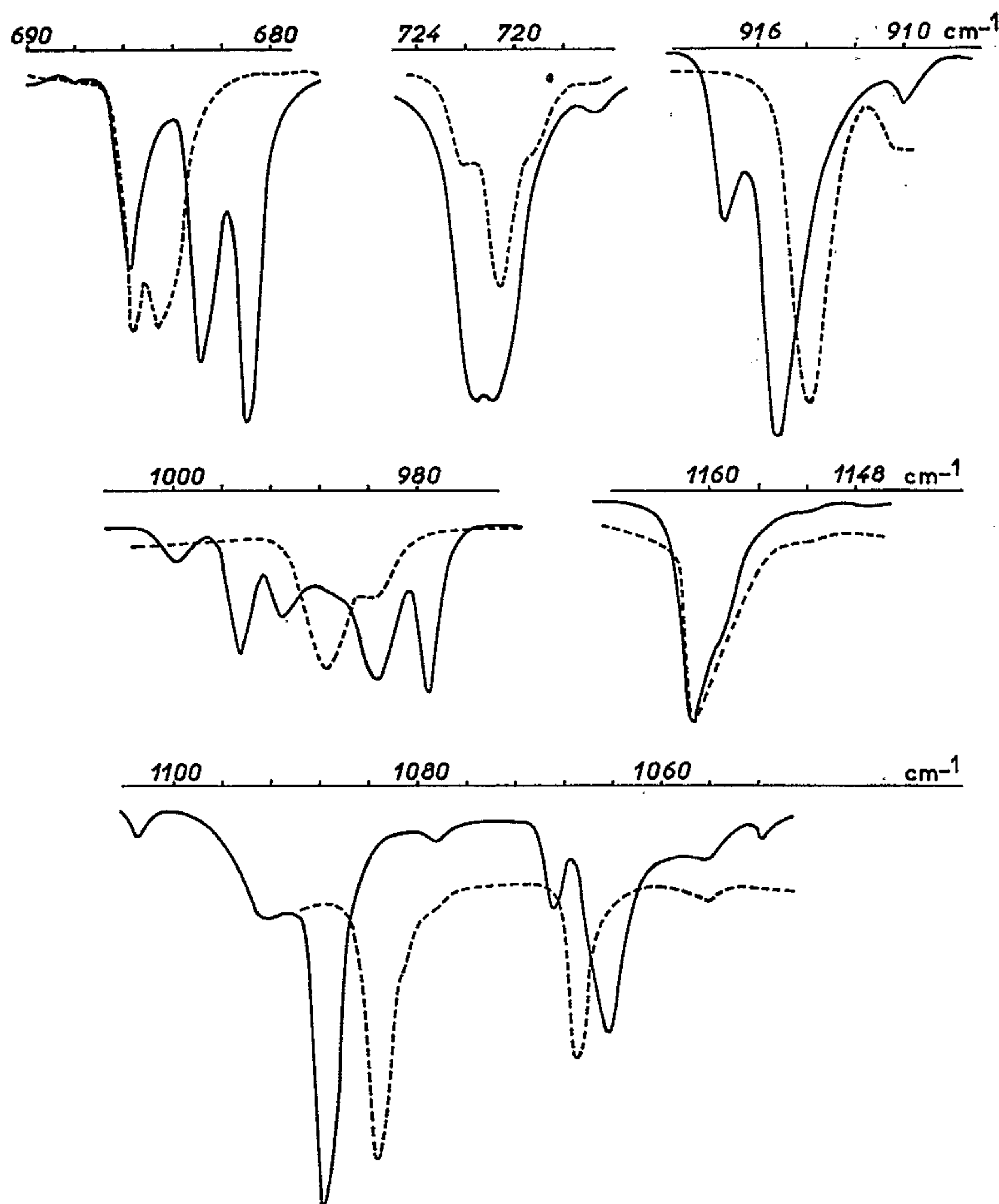
(1) L. J. Bellamy, B. R. Connelly, A. R. Philpotts et R. L. Williams, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 563.
(2) P. Mirone et P. Chiorboli, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 1425.
(3) T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1964, p. 1844.
(4) D. A. Ramsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 72.
(5) E. B. Wilson Jr et A. J. Wells, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 578.
(6) A. Arcoria, H. Lumbroso et R. Passerini, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 754.
(7) A. Foucaud et M. Duclos, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4033.
(8) A. Foucaud, H. Person et M. Duclos, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2552.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge du cyclohexane deutérié à l'état solide.* Note (*) de M. **Alain Le Roy**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres d'absorption infrarouge du cyclohexane deutérié pur et en solution solide dans le cyclohexane sont obtenus à 77°K dans la région 1500-400 cm⁻¹ : ils présentent une structure de multiplets. Dans le solide moléculaire pur, les composantes du spectre de vibration sont dues au champ statique et au couplage intermoléculaire.

Chaque vibration de la molécule isolée peut donner plusieurs composantes dans le spectre d'absorption infrarouge du solide moléculaire. La théorie [3] montre que la perturbation du spectre de vibration est due : 1° au champ statique des autres molécules; 2° au couplage intermoléculaire des vibrateurs.



SPECTRES du CYCLOHEXANE DEUTÉRIÉ à 77° K

——— C_6D_{12} ; ------- $0,5 C_6D_{12} + 10 C_6H_{12}$

TABLEAU I.

ν liquide.	ν solide pur 77° K.	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm⁻¹).	ν solide cristaux mixtes 77° K.	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm⁻¹).
685	680,5 F ([a])	0,9		
	682,5 F	1,1	684,2 F ([a])	1,6
	685,5 F	1,1	685,2 F	1,3
717	720,6 F	2,3	720,3 F	1,2
	721,2 F			
	910,0 f	–		
914	914,8 F	1,4	913,6 F	1,4
	917,2 F	1,3		
	926,8 f	–		
	968 f	–		
	978,8 F	1,8		
	983,0 F	3,8	982,8 F	3,4
988	990,6 F	3,2	986,8 F	3,4
	994,2 F	1,8		
999	999,2 f	–		
	1052 f	–		
	1056 f	–	1056 f	
1068	1064,4 F	3	1066,6 F	1,6
	1068,8 F	2		
	1078,4 f	–		
1084	1087,2 F	1,4	1082,6 F	1,4
	1092,0 F	–		
	1102,8 f	–		
1160	1159 F	3,6	1158 F	3
	1161 F		1161 F	

([a]) F, forte intensité; f, faible intensité.

Dans un travail antérieur ([3]), nous avons observé une structure de multiplets du spectre de vibration du cyclohexane dans sa phase basse température. Dans une étude récente ([2]), D. A. Dows attribue les composantes du spectre du cyclohexane solide à l'effet du champ statique : la molécule occuperait un site de symétrie D_3 dans un cristal cubique; il n'y aurait pas de couplage intermoléculaire.

Nous étudions ici le spectre d'absorption du cyclohexane deutérié et le spectre du cyclohexane deutérié en solution solide dans le cyclohexane, uniquement dans leur phase basse température, afin de pouvoir distinguer ([4]) l'effet du champ statique du couplage intermoléculaire.

L'enrichissement isotopique du cyclohexane deutérié ([7]) étudié atteint 99,3 %. Les spectres sont enregistrés sur Perkin Elmer 125 (fente de largeur spectrale inférieure à 1 cm⁻¹). Les échantillons polycristallins s'obtiennent par condensation de la vapeur sur une lame de AgCl à 77°K,

suivi de recuit à 150°K. Les concentrations molaires utilisées dans les solutions solides sont de 5 ou 10 % de C_6D_{12} dans C_6H_{12}.

1. *Résultats*. — Le tableau I donne les fréquences du liquide, du solide pur, des cristaux mixtes ($0,5\,C_6D_{12} + 10\,C_6H_{12}$) et la largeur apparente à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$. Les fréquences observées pour le liquide sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature [(1), (6)]. Le spectre de C_6D_{12} solide est, à notre connaissance, inédit. Notons que la vibration 1078 cm^{-1}, très intense sur un échantillon non recuit, disparaît au réchauffement.

Les figures montrent les multiplets observés à 77°K (trait plein : C_6D_{12} solide; pointillé : C_6D_{12} en solution solide dans C_6H_{12}).

2. *Conclusion*. — Le spectre du cristal mixte montre que le champ statique provoque la levée de dégénérescence des vibrations 685 et 988 cm^{-1}. Dans le solide pur, ces deux vibrations présentent respectivement trois et quatre composantes : il y a donc couplage intermoléculaire. Ces résultats sont en accord avec la théorie développée par R. M. Hexter (3). Nous confirmons notre interprétation (5) du spectre du cyclohexane dans sa phase basse température, en accord avec un travail récent (8) (effet Raman) dans lequel les auteurs suggèrent la perte de l'axe de symétrie d'ordre 3 pour le site moléculaire.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) S. Abramowitz et R. P. Bauman, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2757.
(2) D. A. Dows, *J. Mol. Spectroscopy*, 16, 1965, p. 302.
(3) R. M. Hexter, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1833 et 36, 1962, p. 2285.
(4) H. J. Hrostowski et G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 661.
(5) A. Le Roy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6079.
(6) F. A. Miller et H. R. Golob, *Spectroch. Acta*, 20, 1964, p. 1517.
(7) Le cyclohexane deutérié nous a été donné par les laboratoires Merck (Allemagne).
(8) A. V. Sechkarev et E. G. Bruman, *Isvest. vyssh. uchebn. Zaved Fiz. S. S. S. R.*, 8, n° 2, 1965, p. 106-111.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,
Faculté des Sciences de Paris,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la résonance magnétique nucléaire des α-époxycétones.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Pierre, Pierre Chautemps** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

La configuration d'une série de α-époxycétones a été établie par analyse de leur spectre de résonance magnétique nucléaire; la conformation du groupe acétyle peut également être précisée.

La synthèse usuelle des α-époxycétones, par action du peroxyde d'hydrogène sur les cétones éthyléniques correspondantes, n'est pas stéréospécifique. Il nous a paru que la résonance magnétique nucléaire serait un bon moyen pour déterminer avec certitude la géométrie d'une série de produits obtenus de cette façon.

Divers oxiranes ont été déjà l'objet d'études en R. M. N. : Karplus et coll. (1), appliquant aux oxydes de styrène et de propylène les relations établies par ailleurs entre les angles dièdres des liaisons et les constantes de couplage, obtinrent les valeurs suivantes pour les hydrogènes portés par le cycle :

$$J_{cis} = 8,2 \text{ c/s} \quad (\varphi = 0°),$$
$$J_{trans} = 7,2 \text{ c/s} \quad (\varphi = 154°),$$
$$J_{gem} = 5,5 \text{ c/s} \quad (\alpha = 116,3°)$$

et attribuèrent les écarts constatés avec les valeurs expérimentales ($J_{cis} = 4$ c/s; $J_{trans} = 2,6$ c/s; $J_{gem} = 5,4$ c/s) à la déformation de la molécule par les substituants.

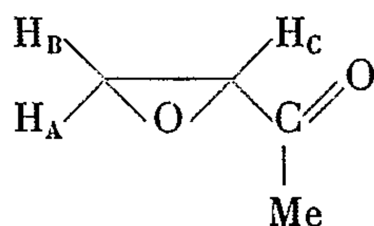
Reilly et Swalen (2) ont analysé les spectres de divers oxiranes substitués (dont l'époxybutanone) avec une méthode de calcul qu'ils avaient élaborée; les signes des constantes de couplage ainsi calculées ont été vérifiés par double résonance [(3), (4)] : les trois constantes J_{cis}, J_{trans} et J_{gem} sont positives, mais le couplage d'un proton du cycle avec un substituant géminé est négatif. Dans les dérivés cyclopropaniques, par contre, J_{gem} est négatif, et cette différence a été expliquée par Williamson et coll. (5) en invoquant la diminution de la densité électronique sur les carbones du cycle du fait de l'électronégativité de l'oxygène (d'où résulterait un déblindage relatif des protons du cycle et une augmentation de la valeur des couplages).

La variation des constantes de couplage avec l'électronégativité des substituants a également été étudiée [(5), (6)].

Une récente étude de Allen et coll. (7) corrobore les résultats précédents.

Dans ce qui suit, l'attribution des pics a été faite sur les critères suivants : H_C résonne pour le champ le plus faible, H_B résonne pour un champ

plus faible que H_A (contrairement à ce qui s'observe en série cyclopropanique [8])



Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous.

	Composé.	Déplacements chimiques (p. p. m.).					Couplages (c/s).			
		$\delta_{CO\,Me}$.	δ_{H_A}.	δ_{H_B}.	δ_{H_C}.	$\delta_{Me(\beta)}$.	J_{cis}.	J_{trans}.	J_{gem}.	
(I)	H_B, H_A / O / H_C, C(=O)Me	1,96	2,84	2,96	3,28	–	4,3	2,7	5,7	
(II)	Me, H_A / O / H_C, C(=O)Me	1,94	2,97	–	3,13	1,35	–	2,1	–	(*)
(III)	Me, Me / O / H_C, C(=O)Me	2,06	–	–	3,15	1,34 ; 1,20	–	–	–	
(IV)	*i*-Pr, H_A / O / H_C, C(=O)Me	1,97	3,2	–	2,98	–	–	2,05	–	(**)
(V)	*t*-Bu, H_A / O / H_C, C(=O)Me	1,96	2,83	–	3,13	0,96 (*t*-Bu)	–	2,0	–	
(VI)	néo-P, Me / O / H_C, C(=O)Me	2,13	–	–	3,20	1,27	–	–	–	
(VII)	Me, Me / O / H – C(=O) – H / O / Me, Me	–	–	–	3,5	1,40 ; 1,25	–	–	–	

(*) $J_{H_A-Me} = -5$; (**) $J_{H_A-(-CH<)} = -6,2$.

Pour l'époxybutanone (I), Reilly et Swalen [2] avaient trouvé (spectre du composé en solution dans l'acétone) : $J_{cis} = 5,54$ c/s, $J_{trans} = 1,64$ c/s, $J_{gem} = 5,77$ c/s; l'analyse du spectre de cette époxycétone nous a servi

de référence pour la détermination de la configuration des composés (II), (IV) et (V), dont on voit ainsi qu'ils ont la configuration *trans*.

Le couplage H_C-Me n'est pas observable dans le spectre de (II), et nous avons, du reste, observé qu'il ne l'est pas non plus dans celui des deux époxycétones (III) et (VII), à propos desquelles il ne se pose pas de problème de configuration.

Les spectres de ces produits nous semblent permettre de préciser, en outre, la conformation de la liaison cycle-carbonyle : les cétones qui présentent un hydrogène en *cis* par rapport au groupe acétyle possèdent un signal de résonance pour le —CH_3 de ce dernier à 1,94-1,97.p.p.m, alors que celles qui, en ce site, présentent un radical méthyle font apparaître le signal correspondant à 2,06-2,13.p.p.m. Il est permis de penser que, dans les premières, le carbonyle est en position *s-trans* par rapport au cycle, de sorte que le groupe méthyle se trouve dans « un cône de blindage du cycle » ([9]), alors que les secondes présentent une conformation *s-cis* du cycle et du carbonyle, ce dernier étant moins gêné stériquement par le groupe alkyle en β.

Cette observation est susceptible de constituer une preuve complémentaire de la configuration *trans* de composés tels que (II), (IV) et (V).

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Varian A-60, en solution dans le tétrachlorure de carbone, les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au tétraméthylsilane.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

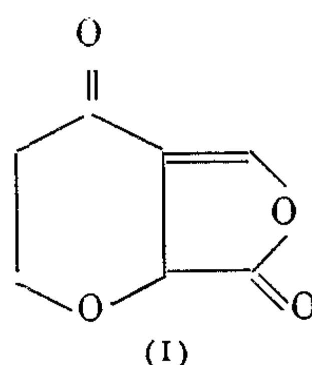
(1) H. S. Gutowsky, M. Karplus et D. M. Grant, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1278.
(2) C. A. Reilly et J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1378; 34, 1961, p. 980; 35, 1961, p. 1522.
(3) D. D. Elleman et S. L. Mannat, *J. Mol. Spectr.*, 9, 1962, p. 477.
(4) D. D. Ellemann, S. L. Mannat et C. D. Pearce, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 650.
(5) K. L. Williamson, C. A. Lanford et C. R. Nicholson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 762.
(6) J. M. Lehn et J. J. Riehl, *Molecular Phys.*, 8, 1964, p. 33.
(7) G. Allen, D. J. Blears et K. H. Welb, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 810.
(8) J. L. Pierre et P. Arnaud, à paraître.
(9) K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tamda et T. Tsuji, *Tetrahedron Letters*, 1964, n° 11, p. 559.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Grenoble, rue François-Raoult, Grenoble, Isère.*)

SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la structure de la patuline naturelle.* Note (*) de MM. **François Lalau-Kéraly**, **Pierre Nivière** et **Pierre Tronche**, présentée par M. Jean Lecomte.

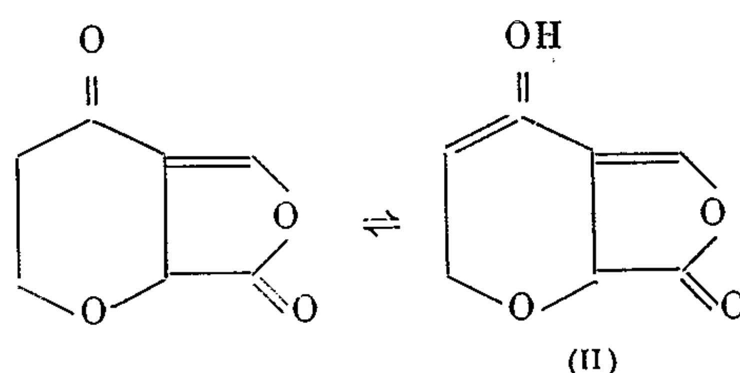
L'interprétation du spectre infrarouge de la patuline semble lever l'indétermination relative à sa structure : elle posséderait une forme hémiacétalique et non pas la structure d'une γ-pyrone.

La formule de la patuline naturelle a connu deux versions différentes : La première, selon certains auteurs [(1), (2), (3)], serait



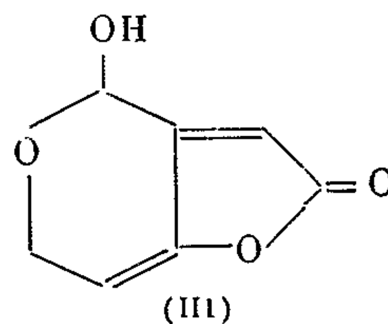
(I)

qui, d'après W. T. Nauta et ses collaborateurs, existerait sous forme d'un équilibre tautaumère (4) :



(II)

Selon R. B. Woodward (5), la formule précédente est à rejeter et il propose une seconde version :



(III)

Le spectre représenté sur la figure a été obtenu sur un appareil Perkin-Elmer 421 à deux réseaux, linéaire en nombre d'onde.

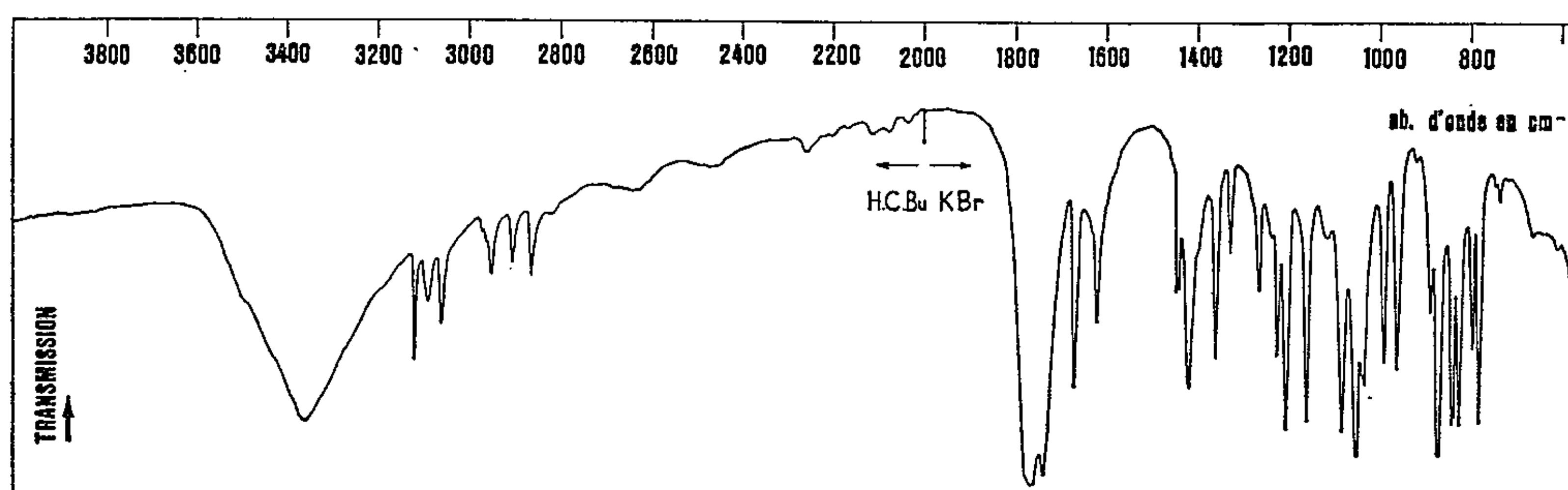
Pour éliminer tout apport d'eau dans le produit, afin d'étudier spécialement la région spectrale des vibrations de valence ν(OH) et ν(CH), la patuline a été broyée et mise en suspension dans l'hexachlorobutadiène. Une première partie du spectre a été ainsi tracée de 4 000 à 2 000 cm^{-1}. La seconde partie de 2 000 à 600 cm^{-1} a été obtenue en utilisant la méthode habituelle des pastilles au bromure de potassium.

Dans la première région, le pic très intense à 3 360 cm^{-1} correspond à la vibration $\nu(OH)$, il est suivi de deux groupes de pics peu intenses, mais très aigus.

Le premier ensemble comprend trois bandes à 3120, 3 090 et 3 060 cm^{-1} qui ne peuvent représenter par leur position que des vibrations de valence $\nu(=CH)$.

Le second ensemble composé également de trois pics représente à 2 950 et 2 865 cm^{-1} les vibrations antisymétrique et symétrique $\nu(-CH_2-)$ tandis que la bande à 2 905 cm^{-1} est due à la vibration $\nu\left(-\underset{|}{C}H-\right)$.

Dans la région de 2 000 à 1500 cm^{-1} apparaît une succession de quatre pics. Le premier, très intense, à 1765 cm^{-1}, ne peut être dû qu'à la vibration $\nu\left(-\underset{|}{C}=O\right)$ du cycle lactonique, il est suivi d'un pic très faible

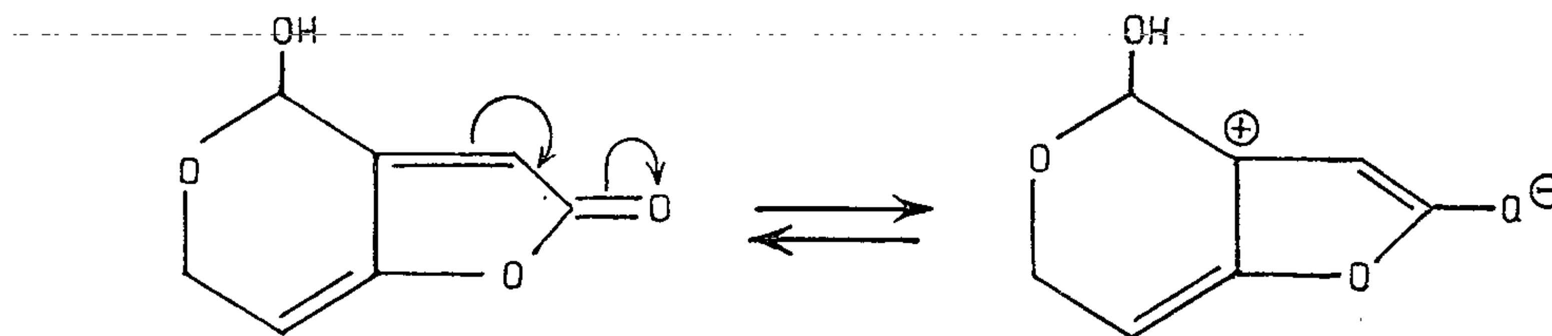


à 1740 cm^{-1} dont l'interprétation, qui sera donné dans la suite de cette Note, semble indiquer qu'il possède la même origine que le premier pic.

A 1670 et 1620 cm^{-1} apparaissent dans cette région des bandes dont l'origine vraisemblable est due aux vibrations de valence $\nu\left(>C=C<\right)$.

L'absence de bande intense au voisinage de 1700 cm^{-1} montre que la patuline naturelle n'est pas sous la forme d'une γ-pyrone.

Il semble qu'on puisse expliquer la présence de la petite bande à 1740 cm^{-1} par l'existence d'un équilibre résultant de l'effet mésomère du carbonyle lactonique et que la formule de la patuline naturelle puisse s'écrire :



De plus, cette écriture permettrait de rendre compte de l'intensité relativement faible des pics dus aux vibrations de valence $\nu(-CH_2-)$ par rapport aux autres vibrations du type $\nu\left(=\underset{|}{C}H\right)$ et $\nu\left(-\underset{|}{C}H-\right)$.

Dans un autre domaine, un tel équilibre pourrait expliquer la présence des trois bandes correspondant aux vibrations $\nu\left(=\underset{|}{C}H\right)$.

L'interprétation du spectre infrarouge de la patuline naturelle semble donc infirmer les formules (I) et (II) et confirme au contraire l'existence de la formule hémiacétalique proposée par Woodward (III).

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) W. K. Anslow, H. Raistrick et G. Smith, *J. Chem. Soc. Ind.*, 62, 1943, p. 236-238.
(2) E. M. Boyd, *J. Can. Med. Ass.*, 50, 1944, p. 159.
(3) E. T. Borrows, J. Elks, D. F. Elliott, B. A. Hems, J. O. Harris et C. I. Broddick *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 571-577.
(4) W. T. Nauta, H. K. Oosterhins, A. C. Van der Linden, P. Van Duyn et J. W. Dienske, *Rec. Trav. Chim.*, 65, 1946, p. 865-870.
(5) R. B. Woodward et G. Singh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 758-759.

(*Office National d'Études et de Recherches aérospatiales,*
29, *avenue de la Division-Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine*
et *Faculté de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand,*
90, *boulevard Gergovia, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

EFFET RAMAN. — *Essai d'interprétation des spectres Raman inversés stimulés (en absorption Stokes).* Note (*) de MM. **Serge Dumartin**, **Boris Oksengorn** et **Boris Vodar**, présentée par M. Alfred Kastler.

On tente d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur les spectres Raman inversés stimulés, en absorption Stokes, en faisant intervenir un processus d'émission stimulée de phonons optiques, conduisant à une inversion de population pour les niveaux vibrationnels des molécules. Ainsi, le processus d'absorption stimulée des photons Stokes est associé à l'absorption du phonon optique et à l'émission stimulée du photon laser incident.

Dans une Note précédente (1) les auteurs ont indiqué qu'ils avaient observé dans certains liquides organiques un nouveau type d'absorption Raman, du côté des fréquences Stokes, qui est fort probablement une absorption stimulée; en effet, elle n'apparaît que lorsque l'intensité de la lumière laser atteint un seuil. Les auteurs ont proposé d'appeler cette absorption « spectre Raman inversé stimulé » par opposition à l'absorption induite du côté des fréquences anti-Stokes, que Jones et Stoïcheff (2) ont mis en évidence pour la première fois, et pour laquelle il n'existe pas de seuil d'énergie (et qu'on pourrait appeler « spectre Raman inversé ordinaire »).

Le spectre Raman inversé stimulé présente essentiellement les caractéristiques suivantes :

1° Seule est fortement absorbée la fréquence Raman apparaissant en émission stimulée; toutefois avec le benzène on observe une deuxième raie d'absorption dont la fréquence correspond à une différence de fréquences fondamentales, l'une étant cependant celle qui apparaît en émission stimulée.

2° La largeur de la raie d'absorption Raman dépend fortement du corps considéré, et augmente beaucoup quand croît la fréquence. En outre, elle est bien plus grande que celle de la raie Raman correspondante, en émission ordinaire; ainsi, dans le cas du benzène, la largeur de la raie d'absorption, à 992 cm^{-1}, est de l'ordre de 20 à 30 cm^{-1}, alors que la raie Raman ordinaire possède une largeur de 3 cm^{-1}.

3° Cette absorption Raman possède un seuil d'énergie d'apparition qui est presque le même que celui de l'émission Raman stimulée correspondante.

Nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Becker (3). Ce dernier a, en effet, observé dans le quartz α une inversion de l'intensité des raies d'émission Raman, Stokes et anti-Stokes : lorsque l'énergie de la lampe excitatrice dépassait un certain seuil bien précis, les raies anti-Stokes devenaient plus intenses que les raies Stokes. Becker explique ces résultats en faisant intervenir un processus d'émission stimulée de

phonons optiques, à partir d'un certain seuil d'énergie; la présence de ces ondes cohérentes de phonons optiques se manifesterait essentiellement par le fait que le rapport de population des états excité et fondamental vibrationnels deviendrait égal ou supérieur à l'unité, c'est-à-dire que le milieu se comporterait comme s'il possédait une température négative. Le rapport des intensités des raies anti-Stokes et Stokes ne serait plus proportionnel aux rapports de population à l'équilibre thermique, mais à la nouvelle distribution, ce qui rendrait compte de l'inversion observée.

Par ailleurs, il est utile de citer Chiao et Stoïcheff (4) qui ont observé dans la calcite une fine zone d'absorption dans l'anneau d'émission correspondant à la raie Raman-Stokes du premier ordre, et qui l'ont expliquée par l'interaction du faisceau laser et de l'onde Stokes du premier ordre, donnant naissance aux ondes Stokes et anti-Stokes des différents ordres.

Il existe actuellement deux grands groupes de théories sur l'émission Raman stimulée :

1° Celles qui ne font intervenir qu'une interaction de quatre photons, proposés par Terhune et coll. (5) ou Buckingham (6);

2° Celles qui tiennent compte d'un processus supplémentaire : la création et l'annihilation d'une onde cohérente de phonons optiques; l'émission Raman stimulée est alors appelée un processus Raman à deux étages couplés, processus proposé par Zeiger et Tannenwald (7). Townes et coll. (8) ainsi que Bloembergen et Shen (9) ont proposé des théories semi-classiques reposant sur des modèles similaires, et donnant une description phénoménologique du processus de l'émission Raman stimulée, tandis que Tang (10), Bloembergen et Shen (11) et Grob (12) ont décrit ce processus dans le cadre de théories quantiques générales faisant intervenir le formalisme de la matrice de densité ou celui des opérateurs de création ou d'annihilation.

Nos résultats sur le spectre Raman inversé stimulé peuvent, il nous semble, aider à la compréhension du phénomène de l'émission Raman stimulée, et permettre probablement de départager les deux groupes de théories citées. En effet, les fortes absorptions Stokes que nous observons ne peuvent s'expliquer si l'on considère que le milieu reste à l'équilibre thermique au moment où arrive l'impulsion laser, car le processus d'absorption pour les photons Stokes commence à partir de l'état vibrationnel excité qui est faiblement peuplé à la température ambiante, quand le milieu est à l'équilibre thermique, et ne pourrait donc être très intense. Il faut donc considérer qu'un phénomène supplémentaire crée une importante inversion de population, qui peuplerait le niveau vibrationnel excité et pourrait ainsi rendre compte de la forte absorption Stokes observée.

C'est pourquoi nous admettrons, suivant la théorie de Becker [(3), (13)], qu'il y a émission stimulée d'une onde de phonons optiques ainsi que

d'une onde de photons Stokes à partir d'un certain seuil d'intensité de l'onde laser incidente; ces phonons optiques seraient ainsi responsables de l'inversion de population nécessaire pour avoir une forte absorption Stokes.

Becker [3] donne l'expression suivante, pour la probabilité de transition par unité de temps pour la création de phonons :

$$W = (\rho\omega_0)\Delta\omega_0[12\pi\hbar k_\nu^3 + \rho(\omega_\nu)]\Phi, \tag{1}$$

où $\rho(\omega_0)$, densité d'énergie du rayonnement laser incident;
$\Delta(\omega_0)$, demi-largeur de la raie laser;
$\rho(\omega_\nu)$, densité d'énergie de l'onde de phonons présente dans le milieu;
Φ, terme de polarisabilité proportionnel au rapport ω_S/ω_ν;
ω_0, fréquence angulaire de l'onde laser;
ω_S, fréquence angulaire de l'onde Stokes;
ω_ν, fréquence angulaire du mode de vibration moléculaire.

Le terme non linéaire proportionnel à $\rho(\omega_0)\,\rho(\omega_\nu)$ ne devient prépondérant qu'au-dessus d'un certain seuil pour la densité du rayonnement incident; on a alors production d'une onde intense et cohérente de phonons optiques et d'une onde associée de photons Stokes.

Par ailleurs, Kastler [14] a proposé de produire des ondes hypersonores par effet Brillouin stimulé suivant la relation :

Photon 1 (absorbé) → Phonon (émis) + Photon 2 (émis)

On peut appliquer cette relation pour la branche optique des phonons, ce qui revient à admettre le processus de Becker [3]; mais on peut aussi réaliser le processus inverse :

Photon 2 (absorbé) ± Phonon (absorbé) → Photon 1 (émis)

Ceci veut dire que l'absorption stimulée du photon 2 est renforcée par l'absorption stimulée du phonon et l'émission stimulée du photon 1.

La probabilité de transition par unité de temps pour le processus d'absorption des phonons est alors

$$W' = \rho(\omega_\nu)\Delta\omega_\nu[8\pi\hbar k_0^3 + \rho(\omega_0)]\Phi', \tag{2}$$

où $\Delta\omega_\nu$ est la demi-largeur de la bande des phonons optiques. La formule (2) signifie qu'il y a absorption du phonon optique associée à l'absorption d'un photon Stokes, pour donner une émission stimulée du photon laser.

En outre, d'après (2), l'absorption à la fréquence Stokes doit se faire sur toute l'étendue $\Delta\omega_\nu$ de la bande de phonons optiques, qui est en général beaucoup plus grande que celle des photons Stokes, parce que la durée de vie des phonons fortement absorbables est très courte; expérimentalement on observe bien des raies d'absorption Stokes beaucoup plus larges qu'en émission Raman ordinaire [1].

En conclusion, nous pensons que nos résultats expérimentaux sur les spectres Raman inversés stimulés et l'interprétation que nous proposons, sont en faveur des théories du second groupe cité plus haut, du moins dans le cas de la matière à l'état liquide ou solide.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) S. Dumartin, B. Oksengorn et B. Vodar, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3767.
(2) W. J. Jones et B. P. Stoïcheff, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 657.
(3) C. H. Becker, *Z. Physik*, 172, 1963, p. 125.
(4) R. Chiao et B. P. Stoïcheff, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 290.
(5) R. W. Terhune, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 8, 1963, p. 359; R. W. Minck, R. W. Terhune et W. G. Rado, *Appl. Phys. lett.*, 3, 1963, p. 181; P. D. Maker et R. W. Terhune, *Phys. Rev.*, 137, 1965, p. A 801.
(6) A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 25.
(7) H. J. Zeiger et P. E. Tannenwald, *Proceedings of the International Symposium on Quantum Electronics*, Paris, 1963.
(8) E. Garmire, F. Pandarese et C. H. Townes, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 160.
(9) N. Bloembergen et Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 504.
(10) C. L. Tang, *Phys. Rev.*, 134, 1964, p. A 1166.
(11) N. Bloembergen et Y. R. Shen, *Phys. Rev.*, 133, 1964, p. A 37.
(12) K. Grob, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1964, p. 52; *Z. Physik*, 184, 1965, p. 395.
(13) V. Chandrasekharan nous a fait part de ses très utiles remarques au sujet de cette interprétation.
(14) A. Kastler, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4233.

(*C. N. R. S., Laboratoire des Hautes pressions,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Influence de la polarisation de la lumière sur l'effet photoélectrique dans quelques couches métalliques simples et multiples.* Note (*) de MM. **Michel Pauty** et **Pierre Vernier**, présentée par M. André Lallemand ([1]).

Nous avons, dans un travail récent, déterminé, à l'aide de la caméra électronique, le rendement quantique de couches minces d'or pour les deux polarisations principales de la lumière ([2]). Nous avons montré qu'on pouvait rendre compte de l'effet photoélectrique vectoriel observé dans le cadre d'un effet de volume pur en tenant compte des pouvoirs réflecteurs et des structures de l'onde électromagnétique dans l'or qui sont

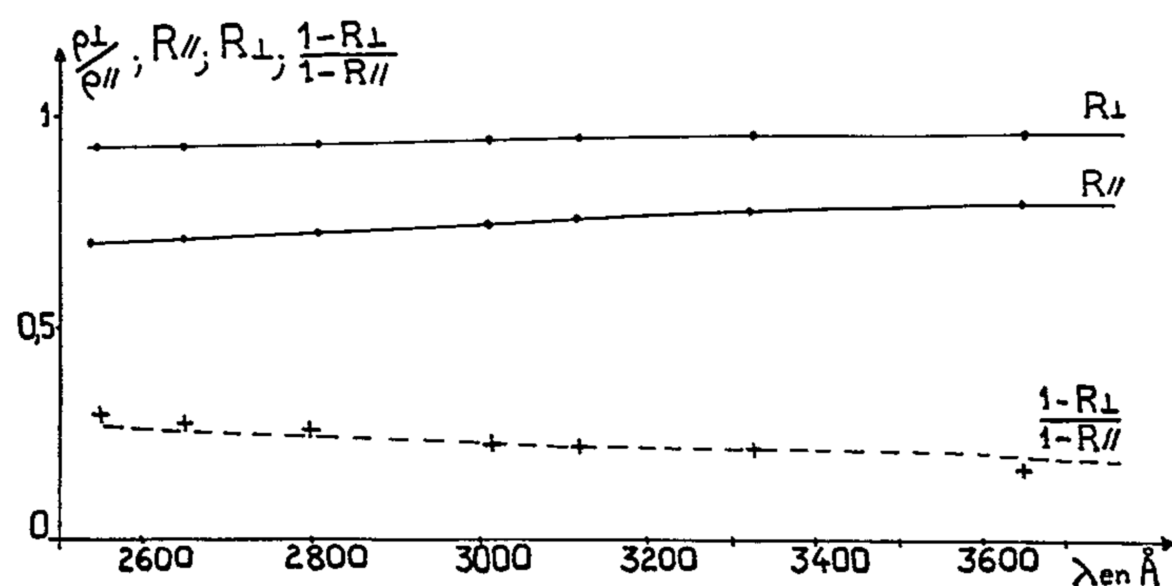


Fig. 1.

différentes pour les deux polarisations. Tout se passe comme si le rendement photoélectrique était proportionnel au carré de l'amplitude du champ électrique et indépendant de sa direction. Cette loi se vérifie pour des couches opaques et pour des couches semi-transparentes. Désignons les rendements quantiques pour les deux polarisations par $\rho_\perp$ et $\rho_{\parallel}$ et les pouvoirs réflecteurs en énergie correspondant par $R_\perp$ et $R_{\parallel}$. Cette loi se traduisait par l'identité des rapports $\rho_\perp/\rho_{\parallel}$ et $(1 - R_\perp)/(1 - R_{\parallel})$ pour les couches opaques. Il nous importait de répéter ces expériences pour d'autres métaux afin de vérifier que l'accord trouvé pour l'or n'était pas une coïncidence due aux valeurs particulières de l'indice de l'or. Nous avons choisi l'argent et l'aluminium parce que les propriétés optiques de ces métaux sont bien connues et nous permettent un contrôle de nos mesures optiques. Nous nous sommes limités à des couches opaques.

Même sous le vide où nous travaillons (10^{-6} torr) la surface de ces métaux se modifie et le rendement quantique diminue quand la couche vieillit, mais pendant toute cette évolution le rapport des rendements quantiques pour les deux polarisations $\rho_\perp/\rho_{\parallel}$ demeure constant aux erreurs d'expériences près.

La figure 1 représente les variations avec la longueur d'onde des rapports $\rho_\perp/\rho_{\parallel}$ (croix), d'une part et $(1 - R_\perp)/(1 - R_{\parallel})$ (courbe en pointillé),

d'autre part, pour de l'aluminium. La figure 2 donne les mêmes grandeurs pour de l'argent. Les quantités $R_{\parallel}$ et $R_{\perp}$ qui sont aussi représentées, ont été mesurées dans l'air pour les angles d'incidence utilisés dans la mesure de l'effet photoélectrique, après avoir vérifié que la mise à l'air, aux erreurs d'expériences près, ne modifie pas les pouvoirs réflecteurs. Nous avons vérifié que les indices fournis par la littérature pour l'argent et l'aluminium donnaient sensiblement pour $R_{\parallel}$ et $R_{\perp}$ les valeurs que nous avons observées.

On peut remarquer l'excellente concordance entre les valeurs de $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ et de $(1 - R_{\perp})/(1 - R_{\parallel})$ bien que $R_{\parallel}$, $R_{\perp}$ et le rapport $(1 - R_{\perp})/(1 - R_{\parallel})$ varient dans une très large gamme de valeurs. Notamment pour l'argent la bande de transparence autour de $\lambda = 0{,}320\ \mu$ produit des variations rapides de $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ et $(1 - R_{\perp})/(1 - R_{\parallel})$ dans le voisinage du seuil photoélectrique vers $\lambda = 0{,}310\ \mu$.

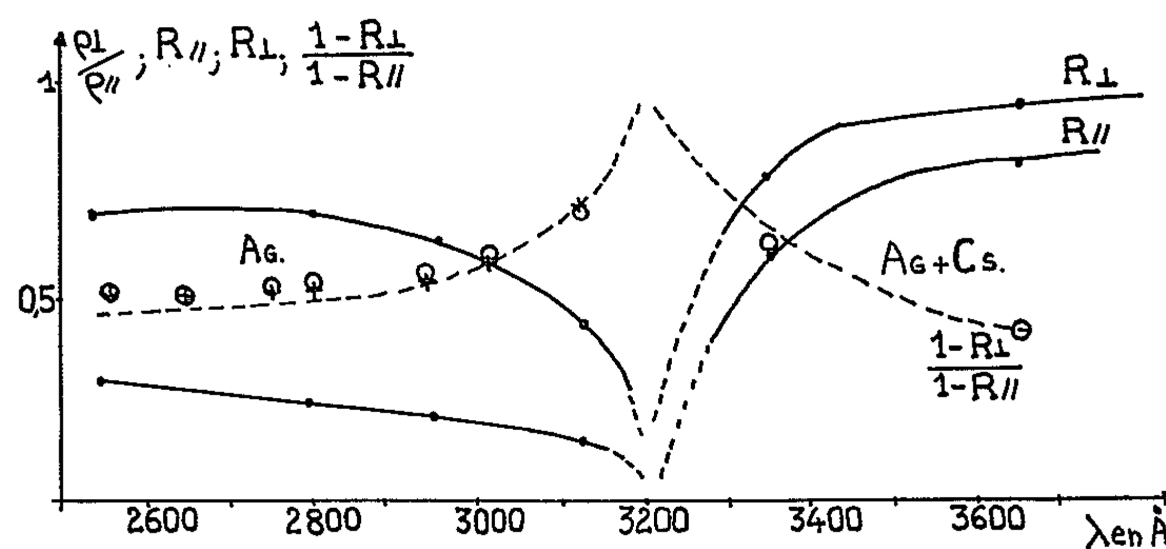


Fig. 2.

Pour pouvoir prolonger nos expériences vers les plus grandes longueurs d'onde, nous avons évaporé sur des couches d'argent et d'or des films ultra-minces d'un matériau à faible seuil photoélectrique (baryum ou césium). Ces films avaient une épaisseur de l'ordre d'une couche atomique. Dans le vide où nous travaillons, ces films s'oxydaient lentement et de ce fait, le rendement photoélectrique baissait pendant nos expériences. Toutefois dans notre méthode de mesure, les rendements sont mesurés simultanément pour toutes les longueurs d'onde et pour les deux polarisations de la lumière. Le temps nécessaire pour prendre un cliché qui donne les valeurs des rendements recherchés est de l'ordre de 1 s. Dans ce temps les rendements n'évoluent pas sensiblement. Les courbes de rendement que nous pouvons tracer à l'aide d'un cliché sont donc significatives de la couche multiple (Au-Cs ou Ag-Cs) à un instant donné.

Pour déterminer le rôle du césium nous avons évaporé les films-ultra-minces de césium sur un support de verre à moitié recouvert d'une couche opaque d'or et nous avons déterminé pour diverses longueurs d'onde le rendement photoélectrique :

1° de la couche d'or avant évaporation de césium;

2° de la couche d'or recouverte du film ultra-mince de césium;

3° du verre recouvert du film ultra-mince de césium.

Les résultats sont représentés sur la figure 3 pour une lumière naturelle. Il est remarquable que le film de césium déposé sur le verre ait un rendement très inférieur au rendement de ce même film déposé sur de l'or. Des expériences analogues réalisées avec un film ultra-mince de baryum déposé sur du verre et de l'or d'une part, avec un film ultra-mince de césium déposé sur de l'argent d'autre part, donnent des résultats tout à fait analogues.

Pour expliquer les faits observés, l'hypothèse la plus simple est que le césium ou le baryum agissent presque uniquement en abaissant le travail d'extraction de l'or ou de l'argent. L'excitation photoélectrique

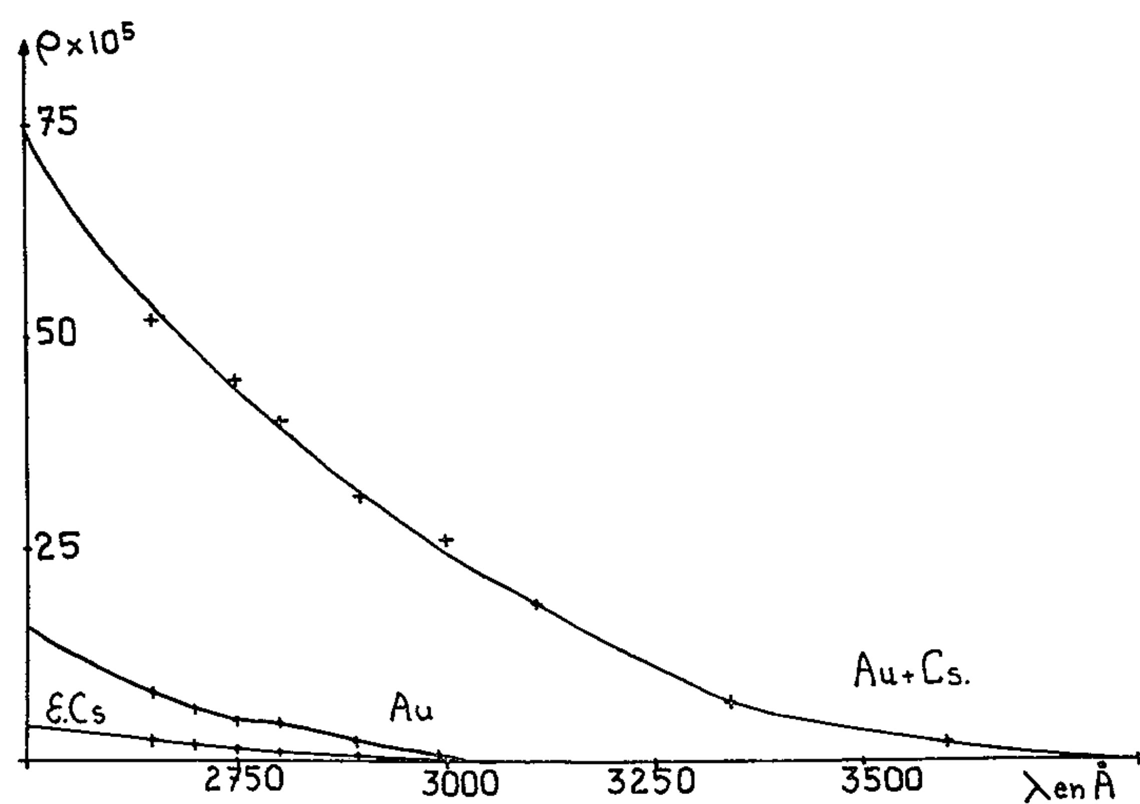


Fig. 3.

pour une couche d'or ou d'argent recouverte d'un film ultra-mince de césium ou de baryum se ferait presque uniquement dans l'or ou dans l'argent.

La mesure de rapport $\rho_\perp/\rho_\parallel$ confirme cette hypothèse; le rapport $\rho_\perp/\rho_\parallel$ n'est pas modifié d'une façon sensible par le film ultra-mince de césium ou de baryum, pour toutes les longueurs d'onde inférieures au seuil photoélectrique de l'or ou de l'argent pur. La présence de ce film ultra-mince permet de prolonger la courbe $\rho_\perp/\rho_\parallel$ au-delà de ces seuils (cercles). Dans tous les cas, aux erreurs d'expériences près $\rho_\perp/\rho_\parallel$ reste égal au rapport $(1-R_\perp)/(1-R_\parallel)$, $R_\perp$ et $R_\parallel$ n'étant pas sensiblement modifiés par la présence du film ultra-mince de césium.

On pourrait envisager que les films ultra-minces sensibilisateurs soient le siège d'une partie non négligeable de la photoexcitation. Il faudrait alors admettre que le rendement de ces films soit beaucoup plus important lorsqu'ils sont déposés sur un métal que lorsqu'ils sont déposés sur du verre. Une simple modification du flux lumineux qui pénètre dans le film ne pourrait expliquer les changements qui dépassent parfois un

facteur 1000 entre les rendements du film de césium ou baryum quand on passe du support verre au support métal. Il faudrait admettre que la modification du substrat modifie la structure du film de césium ou baryum. Un tel fait n'est pas absolument exclu puisque des alliages ou des combinaisons sont possibles entre le film césium ou baryum et le métal du substrat. Toutefois il convient de remarquer que nos expériences sont effectuées à température ordinaire, ce qui limite les possibilités de diffusion de césium ou baryum. L'épaisseur de la couche alliée serait à notre avis bien faible pour expliquer une augmentation de rendement aussi spectaculaire. Enfin, la coïncidence du rapport $\rho_\perp/\rho_{\parallel}$ avec le rapport $(1-R_\perp)/(1-R_{\parallel})$ serait difficilement explicable dans une aussi large gamme de valeurs de $R_{\parallel}$ et $R_\perp$. Dans le cas d'une couche d'or recouverte

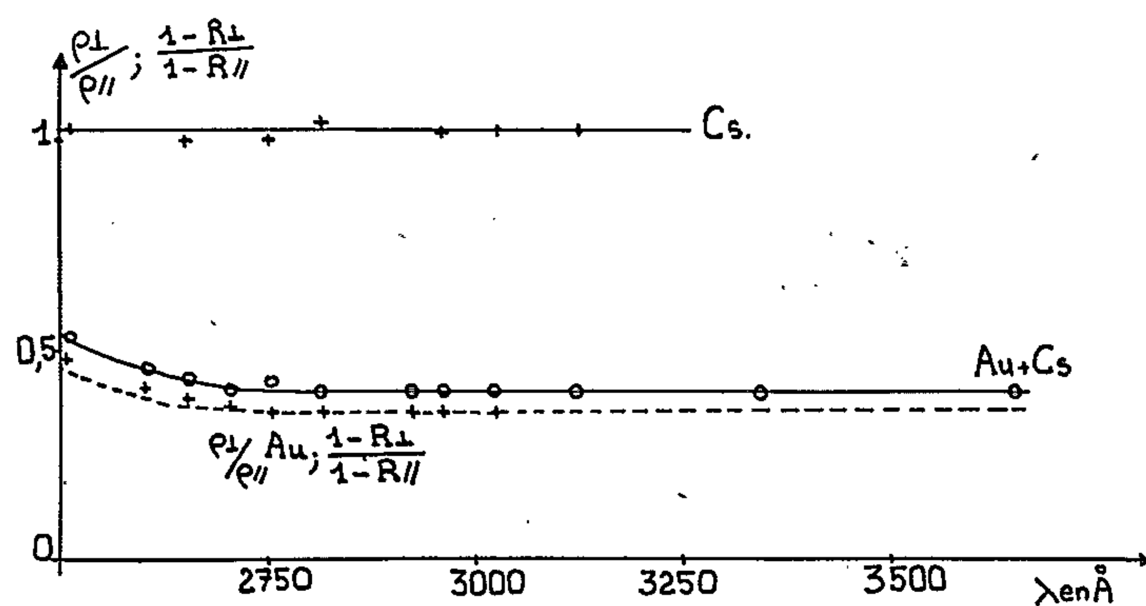


Fig. 4.

d'un film ultra-mince de césium on peut toutefois remarquer que la coïncidence n'est pas parfaite. Admettons que l'effet photoélectrique observé est la superposition d'un effet dans l'or, le rapport des rendements $\rho_\perp/\rho_{\parallel}$ étant égal à $(1-R_\perp)/(1-R_{\parallel})$ et d'un effet dans le césium, le rapport des rendements $\rho_\perp/\rho_{\parallel}$ étant dans ce cas égal à 1 comme dans le césium déposé sur le verre. Le rapport $\rho_\perp/\rho_{\parallel}$ des rendements globaux observés nous conduit alors à attribuer à la photoexcitation dans le césium au maximum 8 % de l'effet photoélectrique observé.

Il nous semble donc que l'hypothèse la plus simple et la plus vraisemblable pour expliquer les faits décrits dans cette Note est que pour des couches d'or, d'argent, et d'aluminium pratiquement toute l'excitation photoélectrique s'effectue dans l'or, l'argent et l'aluminium, et ne dépend pas de la direction de la vibration lumineuse, même et y compris lorsque la couche est recouverte d'un film ultra-mince sensibilisateur.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide financière de la Délégation générale à la Recherche Scientifique.

(2) *Propriétés optiques et structure électronique des métaux et alliages*, Colloque international, Paris, septembre 1965.

(*Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon*).

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Étude de l'énergie des ions émis par une cible métallique frappée par le faisceau d'un laser.* Note (*) de MM. **Alain Ducauze**, **Gianfranco Tonon** et **Pierre Veyrie**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous étudions expérimentalement l'énergie et l'intensité des ions émis par une cible métallique en fonction des caractéristiques du laser et de la nature du métal. Les phénomènes observés sont compatibles avec un modèle thermique.

Lorsque le faisceau d'un laser déclenché est focalisé sur une cible métallique, il se forme un trou. L'éjection de métal s'accompagne de l'émission d'ions, d'électrons rapides et de rayons X. Dans cette Note, nous étudions les caractéristiques énergétiques de l'émission ionique.

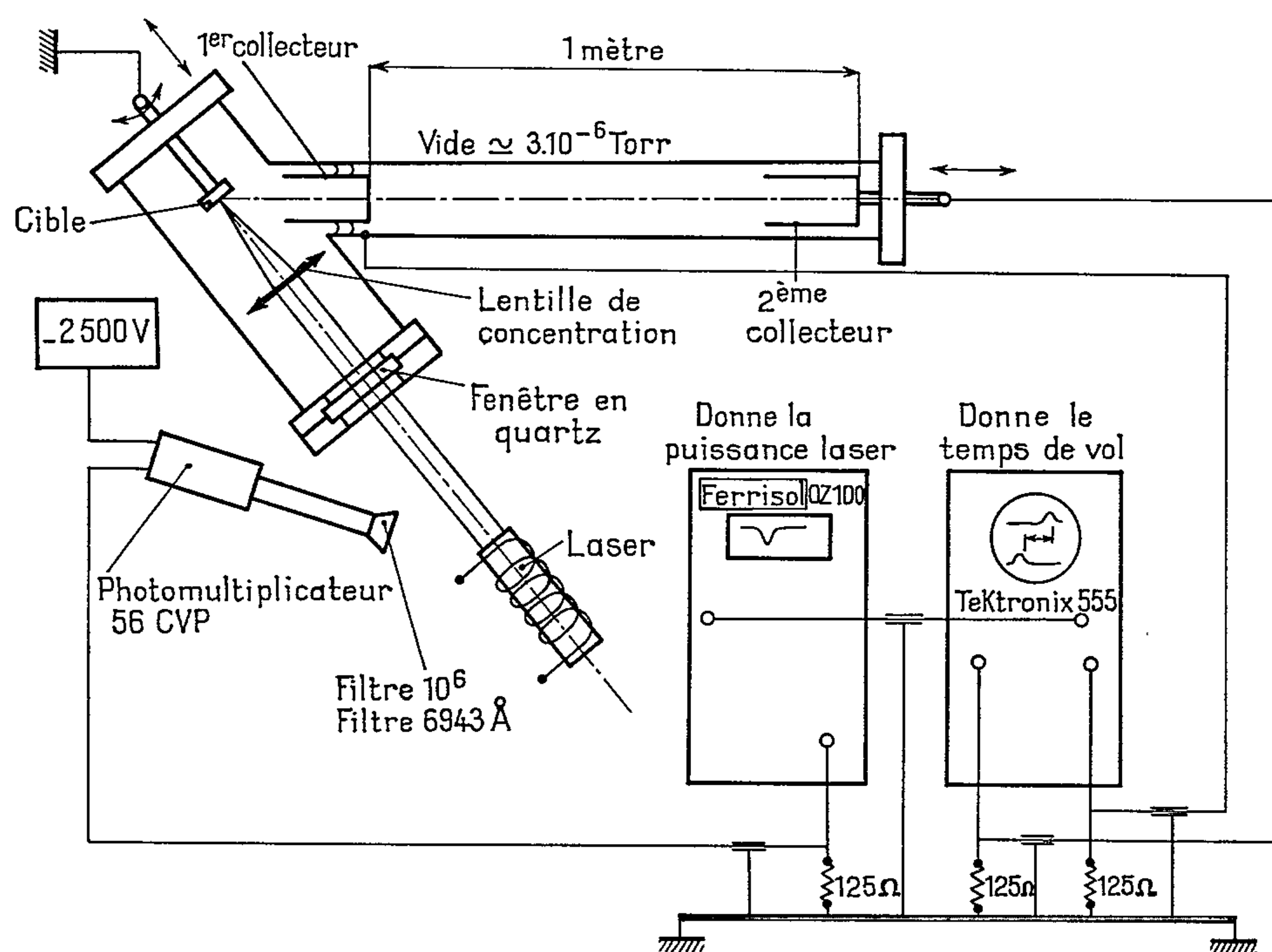


Fig. 1.

Le système expérimental, représenté sur la figure 1, comprend essentiellement une base de temps de vol de un mètre de longueur.

Nous avons utilisé un laser à rubis délivrant 0,6 J pendant environ 30 ns et un laser au verre dopé au néodyme fournissant 0,8 J pendant aussi 30 ns.

Les faisceaux lumineux rouge (0,6943 μ) et infrarouge (1,064 μ) sont focalisés, au moyen d'un doublet corrigé, de distance focale 4 cm, sur

différentes cibles métalliques. Le système cible-lentille, se trouve dans une chambre où règne un vide de quelques 10^{-6} mm de mercure.

Nous avons placé la base de temps de vol selon une direction faisant un angle de 45° avec l'axe du laser. Le premier collecteur est percé d'un trou de diamètre 4 mm et se trouve à 17 cm de la cible. Un second collecteur constitué par un cylindre de Faraday, se trouve à 83 cm du premier donc à 1 m de la cible.

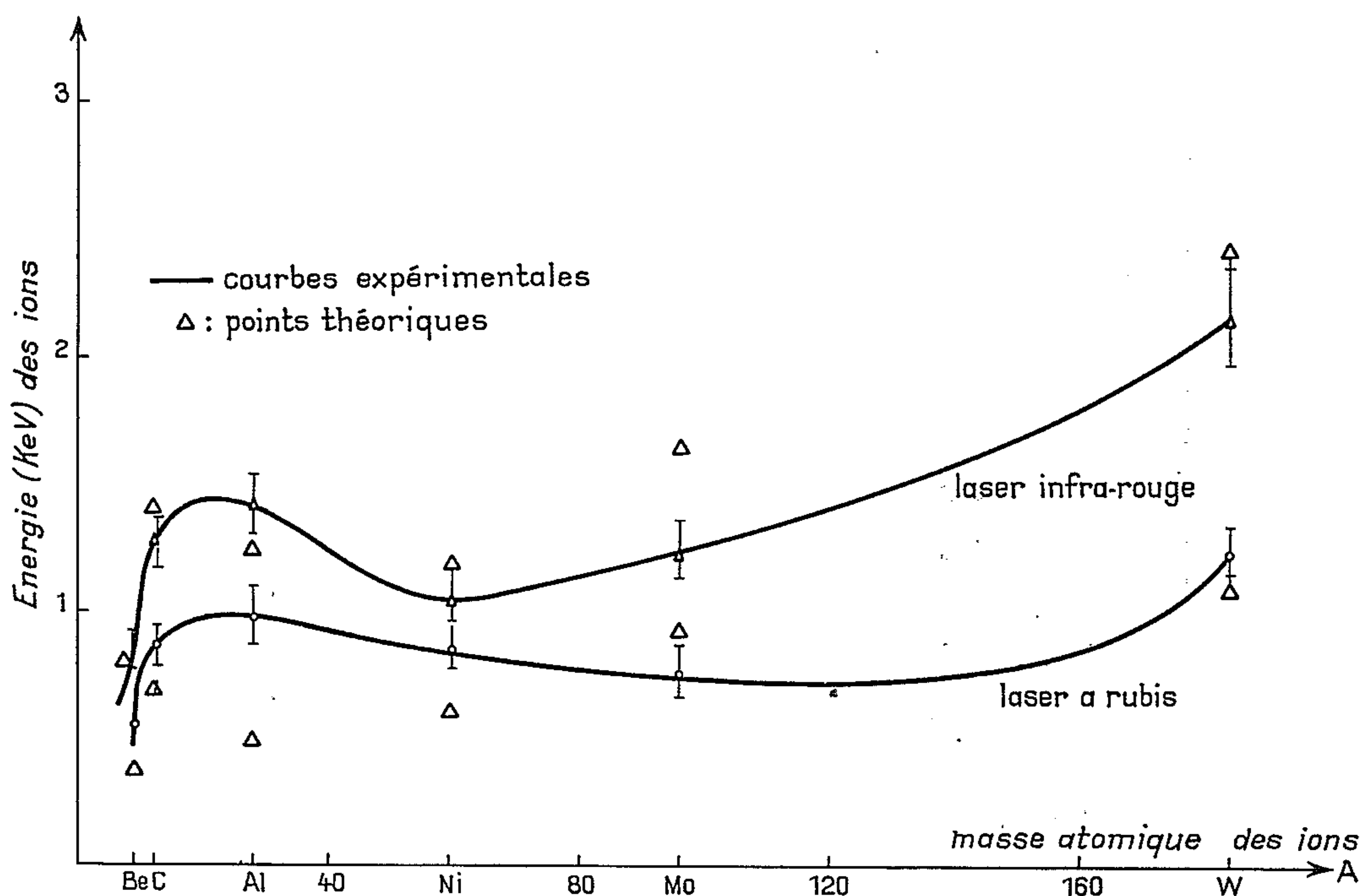


Fig. 2. — Énergie moyenne des ions en fonction de leur masse atomique.

Les signaux recueillis sur les deux collecteurs sont envoyés sur un oscillographe double trace qui permet la mesure du temps de vol des ions.

La puissance du laser est mesurée par un photomultiplicateur Radiotechnique 56 CVP et un oscillographe Ferrisol OZ 100 à ondes progressives qui délivre, en même temps, le signal déclenchant l'oscillographe de mesure du temps de vol.

L'instant zéro est déterminé à partir du signal de déclenchement fourni par le photomultiplicateur de référence.

La réponse de chaque collecteur passe par un maximum à un instant t_0 que nous assimilons à l'instant d'arrivée de la « particule moyenne ». Nous pouvons ainsi calculer une énergie moyenne W des ions en fonction de leur masse M.

La discussion des précisions instrumentales nous conduit à évaluer l'erreur expérimentale en fonction du nombre atomique A de la cible. Nous trouvons

$$\frac{\Delta W}{W} < 10\ \% \qquad \text{pour} \quad A \geqslant 27,$$

$$\frac{\Delta W}{W} < 4\ \% \qquad \text{pour} \quad A < 27 \qquad (\text{C et Be.})$$

Ces résultats peuvent être interprétés en exprimant de manière simple une idée de Basov et Krokhin (1). Soient R le coefficient de reflexion et l la profondeur de pénétration de la lumière dans le métal. Ces coefficients ont été mesurés pour de nombreux corps [(2), (3), (4)]. Soit I_0 le flux incident, ρ la densité de la cible, Z le nombre moyen d'électrons libres. Nous admettons que le flux $(1 - R)\, I_0$ sert à chauffer une tranche de métal d'épaisseur initiale l, que cette tranche se dilate à la vitesse moyenne $\alpha \sqrt{kT/M}$ (où M est la masse de l'ion) et que le chauffage cesse lorsque le plasma devient transparent. Il vient alors

$$(1) \qquad W^{\frac{3}{2}} = C(1 - R)\, \frac{Z}{Z+1}\, A^{\frac{1}{2}}\, I_0\, \lambda^2$$

où C est une constante. On retrouve les résultats expérimentaux (*fig.* 2) en prenant $\alpha = 0{,}6$ dans la vitesse moyenne.

Nous constatons sur la figure 2 que l'accord numérique entre les résultats expérimentaux et ceux déduits de la formule (1) est assez satisfaisant. D'autre part, en faisant varier la surface éclairée de la cible (en défocalisant), nous avons pu vérifier que W est proportionnel à $I^{2/3}$.

Un modèle plus élaboré, mais qui remplace le métal par un plasma idéal (et qui ne peut donc être appliqué qu'aux ions de faible masse atomique) a été proposé par Dawson. Ni ce modèle, ni notre calcul rapide n'expliquent pourquoi l'énergie des ions isolés peut être considérée comme une température de plasma.

Les mesures que nous venons de présenter n'introduisent que des valeurs moyennes W et Z. La mise au point d'un déviateur électrostatique va nous permettre de mesurer la charge et le spectre énergétique de chaque type d'ion.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) N. G. Basov et O. N. Krokhin, *Proceedings of the Conference on Quantum Electronics*, Paris, 1963.

(2) A. O. Tool, *Phys. Rev.*, 31, 1910, p. 1.

(3) W. W. Coblentz, *Nat. Bur. of Stand. Bull.*, 2, 1906, p. 457; 7, 1911, p. 198; 14, 1918, p. 306.

(4) E. Hagen et H. Rubens, *Ann. Phys.*, 8, 1902, p. 16; 11, 1903, p. 873.

(5) J. M. Dawson, *Phys. of Fluids*, 7, 1964, p. 981.

(C. E. A., Centre d'Études de Limeil, Service Documentation, B. P. n° 27, Villeneuve-Saint-Georges, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Absorption optique ultraviolette du cobalt et du nickel en couches minces*. Note (*) de MM. **Max Belzons** et **Georges Rasigni**, présentée par M. Jean Laval.

On montre comment l'hypothèse d'une absorption optique anormale par le cobalt et le nickel en couches minces, semble justifiée par les résultats d'une étude de spectres d'absorption d'un cristal de NaCl contenant, comme impuretés, des ions Co^{2+} et Ni^{2+}.

Introduction. — Dans une Note précédente, l'un de nous [1] a mis en évidence une grande analogie entre l'absorption anormale présentée par certains métaux en couches minces, et celle qui se manifeste pour de fines suspensions de ces mêmes métaux dans des diélectriques transparents. D'autre part, en étudiant expérimentalement leur absorption

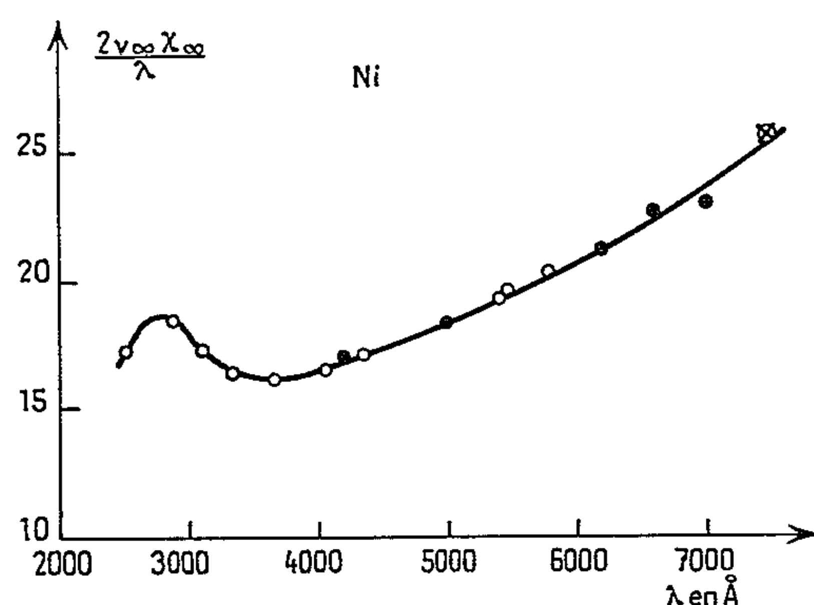


Fig. 1.

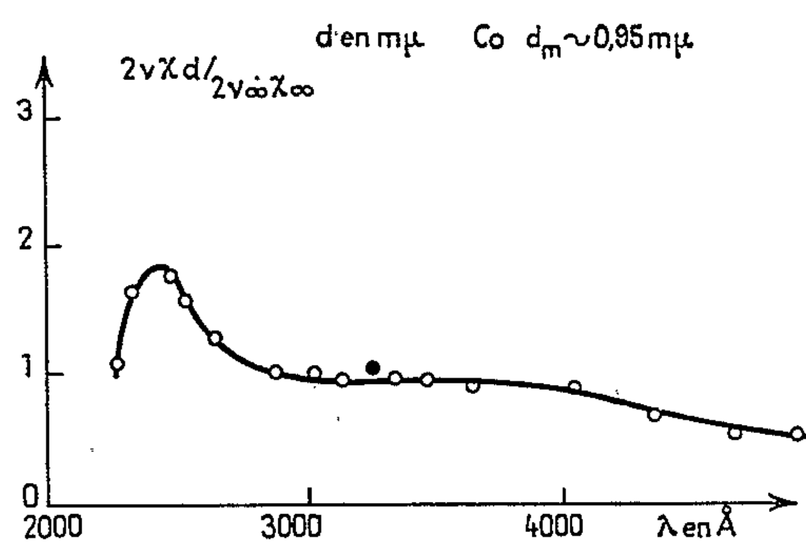


Fig. 2.

Fig. 1. — Absorption optique du nickel massif en fonction de la longueur d'onde, d'après Pfestorf O, Tool ●, Ingersoll ⊗ : Landolt-Börnstein [7].

Fig. 2. — Rapport de l'absorption optique d'une couche mince de cobalt [6] à celle du métal massif [7] en fonction de la longueur d'onde.

optique, nous avons été amenés à conclure que les métaux fer, cobalt et nickel en couches minces, possèdent, eux aussi, une absorption anormale [2]. Nous allons montrer ici que les travaux de G. Kuwabara et K. Aoyagi [3], relatifs aux spectres d'absorption d'ions Co^{2+} et Ni^{2+} dans NaCl, plaident en faveur de cette conclusion.

L'expérience a montré que le phénomène d'absorption anormale, s'il existe, se manifeste toujours avec d'autant plus de netteté pour la couche mince, que l'absorption par le métal massif est plus faible dans la région spectrale considérée. L'argent [4] et le sodium [5] sont caractéristiques de de fait. Par contre, pour les métaux fer, cobalt et nickel, dont la structure électronique est beaucoup plus compliquée, l'empiétement des divers types d'absorption crée une absorption importante sur tout le

spectre (*fig.* 1); on pouvait donc prévoir qu'il serait difficile de mettre en évidence un phénomène d'absorption anormale éventuellement présenté par ces métaux en couches minces. Il nous a alors semblé logique de comparer quantitativement l'absorption présentée par la couche mince (6), à celle attribuée au métal massif (7), en étudiant tout simplement leur rapport, soit $2\nu\varkappa d/2\nu_\infty\varkappa_\infty$, en fonction de la longueur d'onde (*fig.* 2 et 3). Cette étude a fait l'objet d'une Note (2) dans laquelle nous avons conclu :

1° que le fer, le cobalt et le nickel présentent eux aussi, une forme anormale d'absorption lorsqu'ils sont en couches minces;

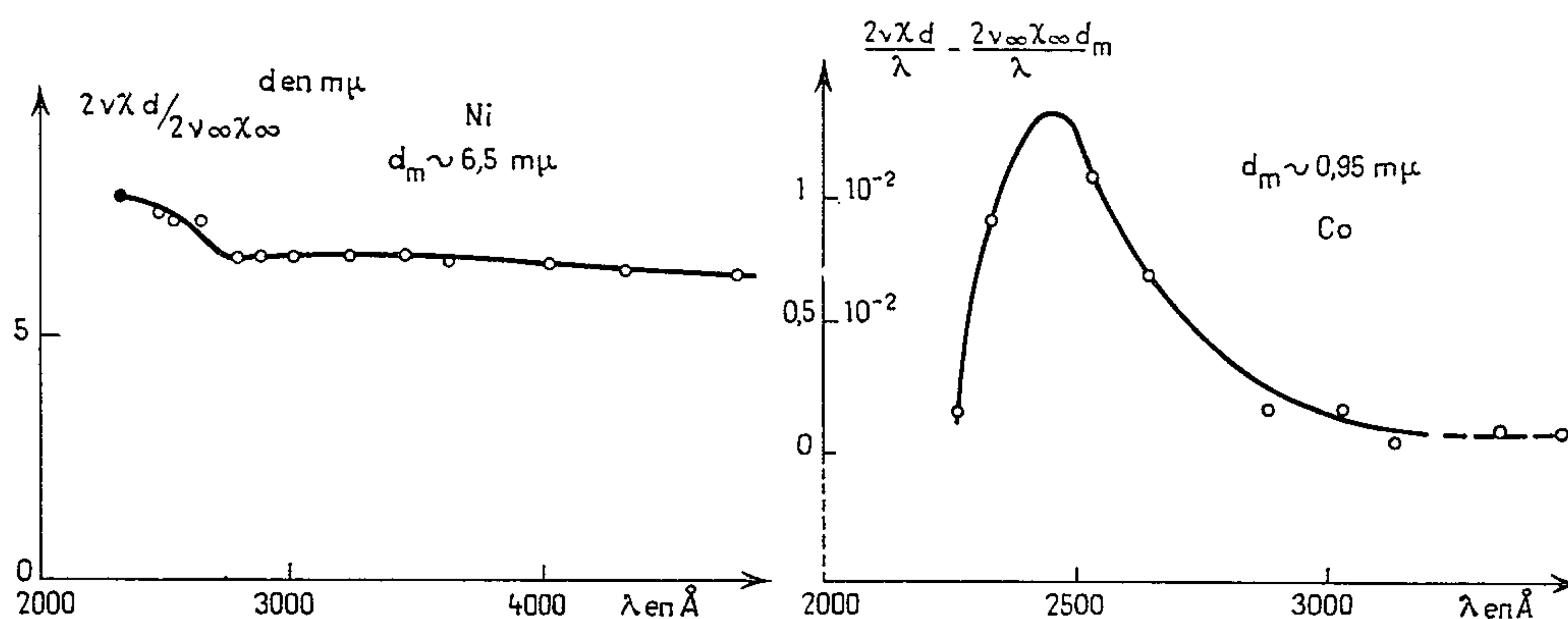


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Rapport de l'absorption optique d'une couche mince de nickel (6) à celle du métal massif (7) en fonction de la longueur d'onde.

Fig. 4. — Absorption optique « anormale » en fonction de la longueur d'onde pour la couche mince de cobalt.

2° que, pour une couche mince de constantes optiques ν et $\varkappa$, d'épaisseur optiquement efficace d et d'épaisseur massique d_m, cette absorption est, en première approximation, égale à

$$\frac{2\nu\varkappa}{\lambda}d - \frac{2\nu_\infty\varkappa_\infty}{\lambda}d_m.$$

Dans le cas du cobalt (*fig.* 4) l'absorption anormale ainsi obtenue débute vers 3100 Å, passe par un maximum net aux environs de 2 500 Å, la largeur à mi-hauteur de cette bande étant à peu près 350 Å. Pour le nickel les constantes optiques du métal à l'état massif ne sont pas connues en dessous de 2 500 Å; on peut toutefois observer que l'absorption anormale débute vers 2 800 Å, en croissant très rapidement vers les courtes longueurs d'onde (*fig.* 5).

Récemment certains auteurs ont étudié, dans la région spectrale ultraviolette, l'absorption optique des ions des métaux de transition, introduits comme impuretés dans les chlorures alcalins. La figure 6, relative aux travaux de G. Kuwabara et K. Aoyagi (3), donne les variations, en fonction

de la longueur d'onde, du coefficient d'absorption d'une préparation de NaCl contenant des ions Ni^{2+}.

Les bandes d'absorption dont les maximums se situent respectivement au voisinage de $\lambda_1 = 2\,400$ Å et $\lambda_2 = 2150$ Å, ne sont dues ni au chlorure de sodium, transparent dans cette région spectrale, ni au nickel massif dont la courbe d'absorption est représentée sur la figure 1. Elles sont attribuées à des « transitions de transfert d'électrons », des ions Ni^{2+} aux ions du diélectrique ou, inversement, des ions du diélectrique aux ions métalliques. G. Kuwabara et K. Aoyagi (3) trouvent, en outre, pour le système NaCl-Co^{2+}, deux bandes d'absorption situées respectivement à 2 200 et 2 500 Å; ils arrivent ici encore à des conclusions analogues.

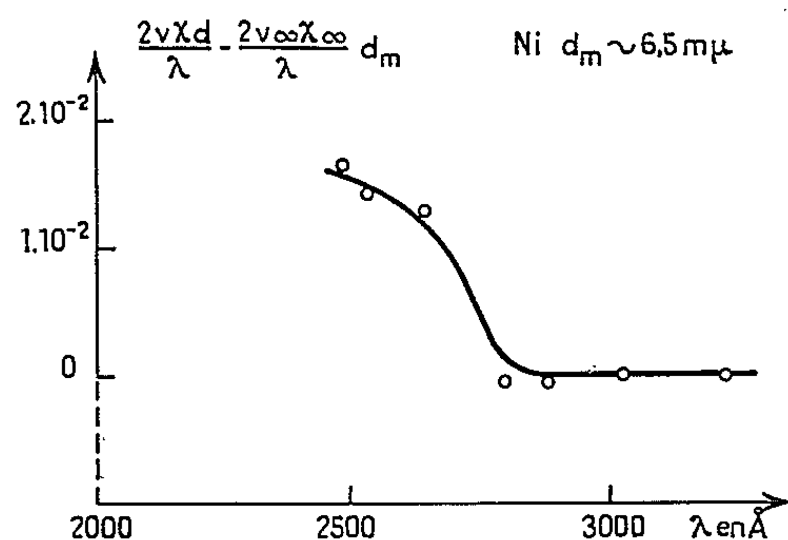


Fig. 5.

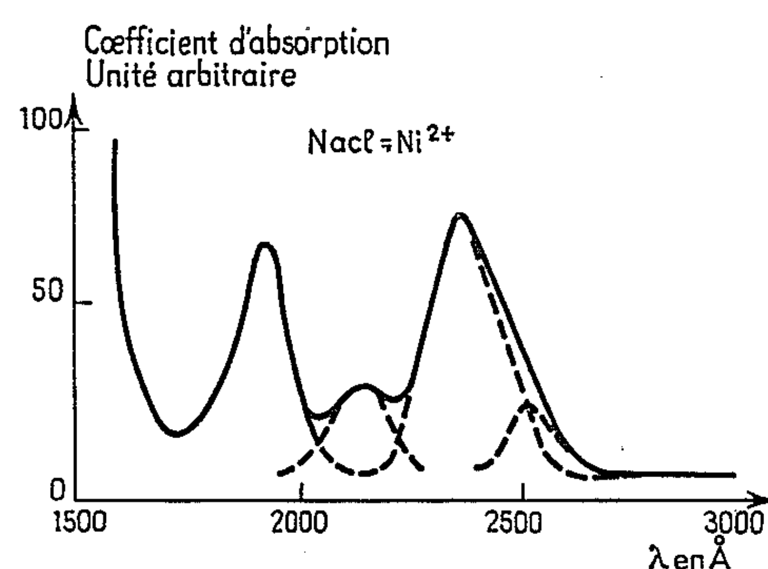


Fig. 6.

Fig. 5. — Absorption optique « anormale » en fonction de la longueur d'onde pour la couche mince de nickel.

Fig. 6. — Coefficient d'absorption, en fonction de la longueur d'onde, d'un cristal de NaCl contenant des ions Ni^{2+} à 77°K (3).

Si l'on se refère alors aux figures 4 et 5 on peut remarquer que les couches minces de cobalt ou de nickel, déposées sur support de quartz présentent, chacune, une bande d'absorption « anormale » dont la position dans le spectre est en bon accord avec les résultats exposés ci-dessus.

Il est encore prématuré de conclure que le phénomène d'absorption anormale mis en évidence sur le fer, le cobalt et le nickel en couches minces, est dû à des échanges d'électrons entre les atomes constituant la couche et les ions du support.

Il semble cependant qu'il ne faut plus considérer les constantes optiques d'une couche métallique mince, comme traduisant le comportement des seuls électrons du métal sous l'influence de photons, mais plutôt celui des électrons de l'ensemble métal-diélectrique, c'est-à-dire du matériau constituant la couche mince. Un fait est assez significatif à cet égard : Flechsig (8) a montré qu'il était possible de supprimer le phénomène d'absorption anormale présenté par une couche mince d'argent déposée

sur support en quartz, en projetant préalablement sur ce support, afin de l'isoler de la couche mince d'argent, une couche monoatomique de molybdène.

Des expériences en cours devraient nous permettre de préciser cette interprétation.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) G. Rasigni et J. P. Codaccioni, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1646.
(2) M. Belzons, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4707.
(3) G. Kuwabara et K. Aoyagi, *Photographic and Spectroscopic Optics*, Kyoto Meeting, 1964.
(4) G. Rasigni, *Thèse doctorat* (*Revue d'Optique*, 41, 1962, p. 383-416, 566-584 et 625-649).
(5) R. Blanc, R. Payan et R. Rivoira, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5504.
(6) M. Belzons, *J. Phys.*, 26, 1965, p. 259.
(7) *Tables de Constantes Landolt-Börnstein*, t. 8, *Optische Konstanten*, p. 1 à 17.
(8) W. Flechsig, *Z. Physik.*, 162, 1961, p. 570-605.

(M. B. : *Laboratoire de Physique générale;*
G. R. : *Laboratoire de Physique C. P. E. M.* 4
de la Faculté des Sciences de Marseille,
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Absorption infrarouge à deux phonons dans le fluorure de magnésium.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Vergnoux** et M. **Claude Benoit**, présentée par M. Alfred Kastler.

En vue de mesurer les effets à deux phonons dans le fluorure de magnésium, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge, à réseaux, en montage Littrow, construit au laboratoire. Il permet d'explorer à haute résolution une zone allant de 0,8 à 18 μ (1).

Nous avons utilisé quatre lames de cristal synthétique d'épaisseur 0,17, 0,52, 1,38 et 4,02 mm taillées parallèlement à l'axe optique, et mesuré le spectre de transmission à la température ordinaire et à la température de l'azote liquide dans une zone s'étendant de 7,5 à 13,5 μ. La figure 1 montre le coefficient d'absorption $k(\lambda)$ à ces deux températures. On remarque que cinq bandes ont été nettement approfondies par l'abaissement de température, donc doivent correspondre à des effets de double phonons.

Leur position à température ordinaire est donnée par le tableau suivant :

	B_1.	B_2.	B_3.	B_4.	B_5.
ν (cm^{-1})........	827 ± 2	855 ± 2	868 ± 1	938 ± 1	1021 ± 2
λ (μ)...........	12,09	11,69	11,52	10,66	9,80

On sait que l'interaction du rayonnement avec les modes normaux de vibration du réseau se traduit par la destruction et la création de photons et phonons. Si un photon est détruit, il peut créer, soit :

— 1 phonon situé au centre de la zone Brillouin $\vec{k} \sim 0$;

— 2 phonons tels que $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 \sim 0$;

— 3 phonons ou plus tels que $\sum_i \vec{k}_i \sim 0$, mais de tels processus ont une probabilité plus faible.

Connaissant le groupe spatial de symétrie du réseau du F_2Mg (D_{4h}^{14} ou P $4/mnm$) et le nombre d'atomes par maille (6) on peut déterminer le nombre de branches de la fonction $\omega(k)$. En tenant compte des cinq vibrations doublement dégénérées (Eg, 4 Eu) on obtient 13 branches. On a d'abord cherché si les cinq bandes observées pouvaient provenir de couplage additif de phonons situés au centre de la zone Brillouin $(\vec{k}_1 \sim -\vec{k}_2 \sim 0)$. Les fréquences de ces phonons actifs en infrarouge sont données par les mesures de Barker (2) et Lalauze (3).

Pour $\vec{E} \perp c$ (Eu)

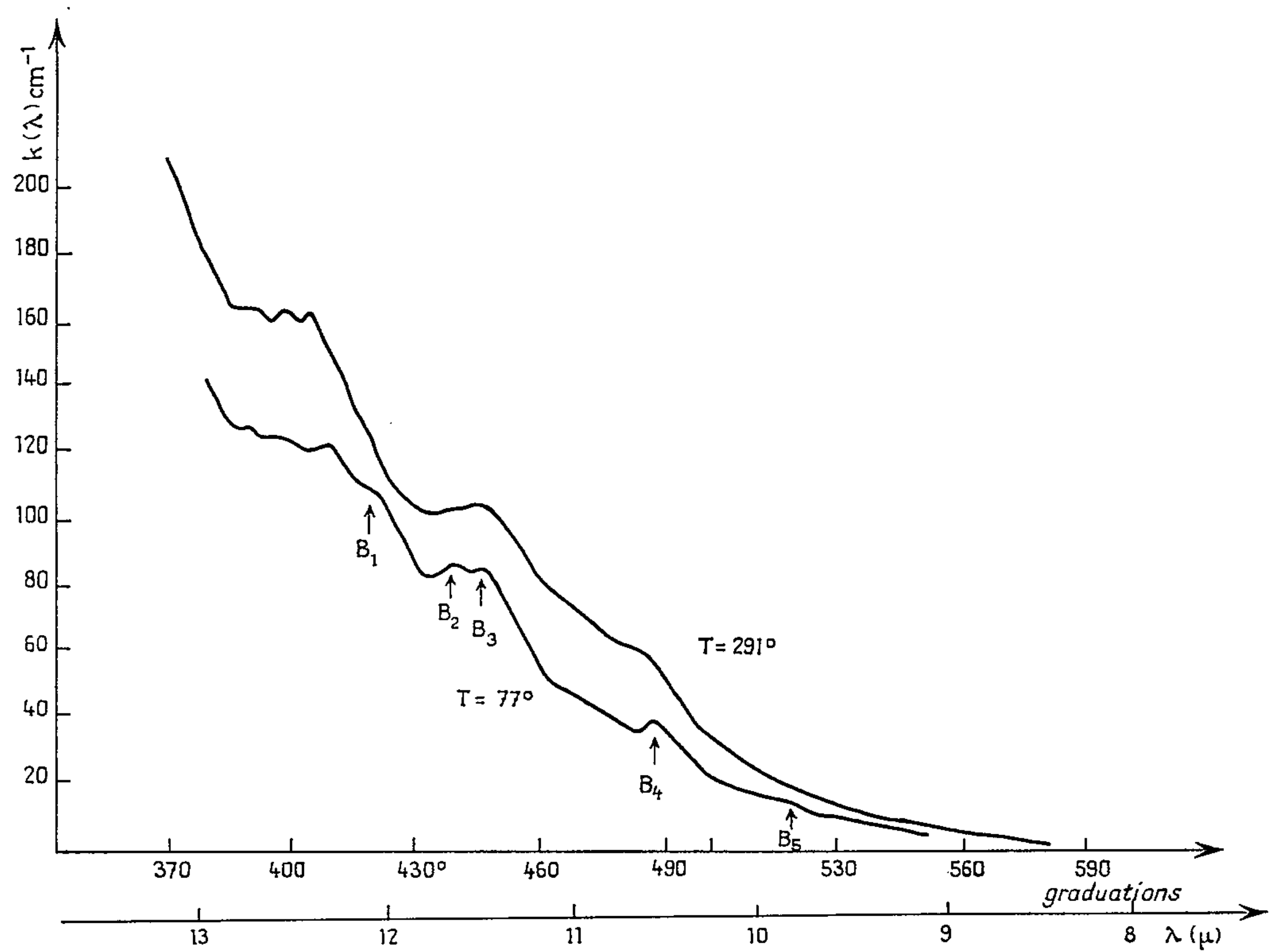
	TO_1.	TO_2.	TO_3.
ν (cm^{-1})..................	247	410	450

Et pour celles-ci, Barker calcule les fréquences suivantes des modes longitudinaux associés :

	LO_1.	LO_2.	LO_3.
ν (cm^{-1})	303	415	617

et pour $E//c$ (A_{2u}) :

TO_4 : 399 cm^{-1} à laquelle Barker associe de même LO_4 : 625 cm^{-1}.



Les fréquences des modes actifs en Raman ont été mesurées par Krishnan ([4]) :

R_1.	R_2.	R_3.	R_4.	R_5.	R_6.	R_7.	R_8.
73	80	154	165	295	405	415	560

Si l'on combine certaines des fréquences ci-dessus en tenant compte de plus des règles de sélection fournies par la théorie des groupes pour $\vec{k} = 0$, on obtient comme combinaisons les plus probables, actives en infrarouge, les fréquences ci-dessous; l'accord avec les fréquences mesurées est très bon.

	Fréquence mesurée.	Combinaison.	Fréquence calculée.
B_2	855	$TO_3 + R_6$	855
B_5	1021	$LO_3 + R_6$	1022

Cependant les fréquences B_1 B_3 B_4 ne semblent pas explicables par ce processus. Elles pourraient provenir de phonons aux limites de la zone et dont les fréquences seraient voisines des valeurs 340 cm^{-1} observée par Johnson [5], 200 et 280 cm^{-1} observées par Ferguson [6] et 600 cm^{-1} provenant d'un léger fléchissement de modes longitudinaux trouvés par Barker.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) C. Benoit, *Thèse 3e cycle*, Montpellier, 1965.
(2) A. S. Barker. *Phys. Rev.*, 136, A, 1964, p. 1290.
(3) Lalauze, *Thèse 3e cycle*, Montpellier, 1965.
(4) Krishnan, Communication particulière.
(5) L. F. Johnson, R. E. Dietz et H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 318.
(6) J. Ferguson, H. Guggenheim, K. Kamimura et Y. Tanabe, *J. of. Chem. Phys.*, 42, 775, 1965.

*(Département de Physique cristalline,
Faculté des Sciences, Chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)*

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude de la diffusion Rayleigh d'un monocristal de chlorure de sodium dopé au manganèse.* Note (*) de Mme **Michèle Girard-Nottin** et M. **Jean-Pierre Benoit**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'étude du flux lumineux diffusé par un monocristal de chlorure de sodium dopé au manganèse permet de mettre en évidence des précipités cylindriques de rayon R = 600 Å situés en majeure partie dans les joints de grains.

Nous avons signalé précédemment ([1]) que la valeur du flux lumineux diffusé par les précipités d'impuretés contenues dans certains échantillons commerciaux de chlorure de sodium dépend très fortement de l'orientation du cristal.

Les résultats obtenus conduisent à supposer l'existence de précipités linéaires qui fournissent un maximum de flux lumineux diffusé lorsque le « plan de réflexion » des faisceaux incident et diffusé les contient ([2]).

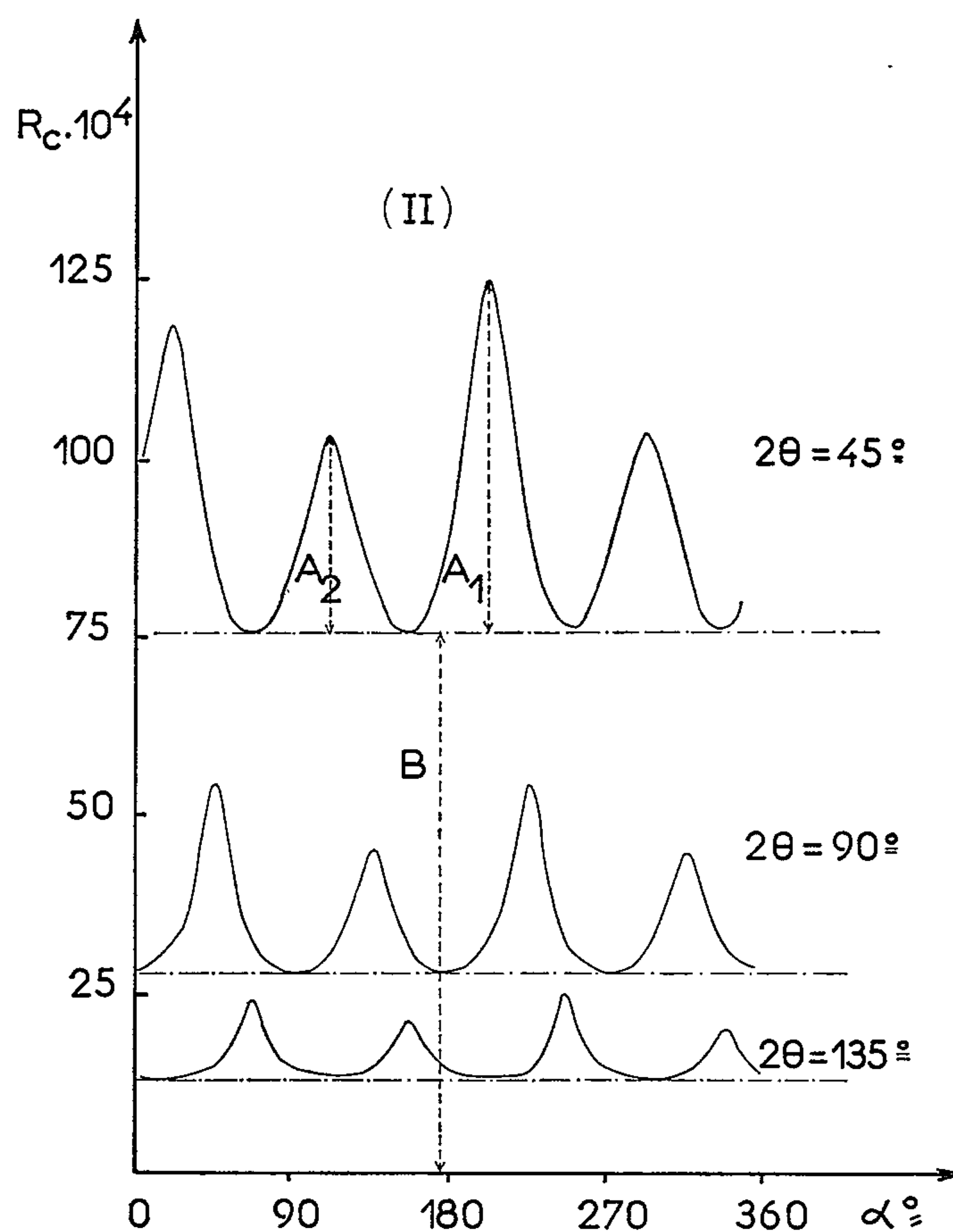


Fig. 1. — Rapport de Rayleigh en fonction de l'orientation du cristal pour des angles de diffusion égaux à 45, 90 et 135°.

Il nous a été possible d'obtenir des renseignements sur la symétrie et l'anisotropie de ces précipités (types I et II), mais les multiples impuretés contenues dans ces cristaux ne permettent pas de déterminer leur nature.

C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude de cristaux arbitrairement dopés.

Les résultats que nous indiquons ci-dessous sont relatifs à un monocristal de chlorure de sodium obtenu par la méthode de Bridgman en atmosphère de chlore et dopé à l'aide de chlorure de manganèse. Nous

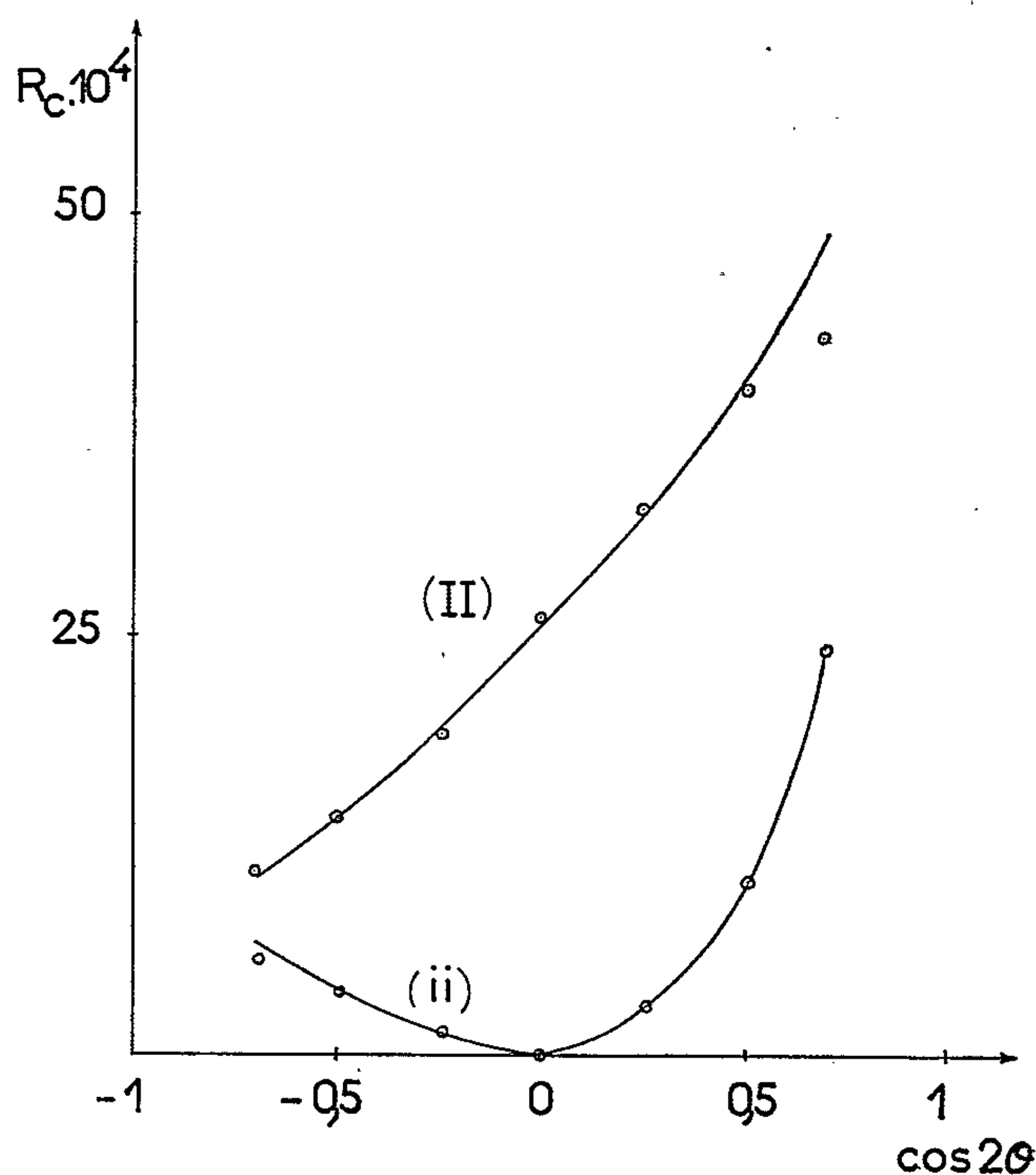


Fig. 2. — Flux lumineux diffusé maximal relatif à la portion A_1 en fonction de l'angle de diffusion.
—— courbe théorique; ⊙ points expérimentaux.

avons examiné un cylindre dont l'axe, perpendiculaire au plan de diffusion, est parallèle à un axe quaternaire.

Nous avons mesuré le flux lumineux diffusé en lumière monochromatique ($\lambda = 4\,358$ Å) pour un angle de diffusion $2\,\theta$ donné (compris entre 45 et 135°) lorsque le cristal tourne de 360°.

La figure 1 représente les résultats obtenus pour la composante II [les notations sont précisées en [1] et [3]].

On observe quatre maximums de flux lumineux diffusé compatibles avec des défauts linéaires parallèles aux axes quaternaires du cristal. L'inégalité de leurs intensités montre que, dans la portion du cristal examinée, la

répartition de ces défauts n'est pas identique suivant les trois axes quaternaires. Nous avons admis que les flux lumineux observés sont la somme de deux termes représentés sur la figure 1 : l'un A, dépendant de l'orientation du cristal, l'autre B indépendant de cette orientation.

Il est possible de déduire des courbes expérimentales précédentes les valeurs du flux lumineux diffusé relatives à la portion A_1 en fonction de l'angle de diffusion (*fig.* 2). Les résultats expérimentaux sont en accord avec ceux qu'on peut prévoir ([4]) en supposant que les défauts linéaires se comportent comme des cylindres isotropes et rectilignes, d'indice relatif

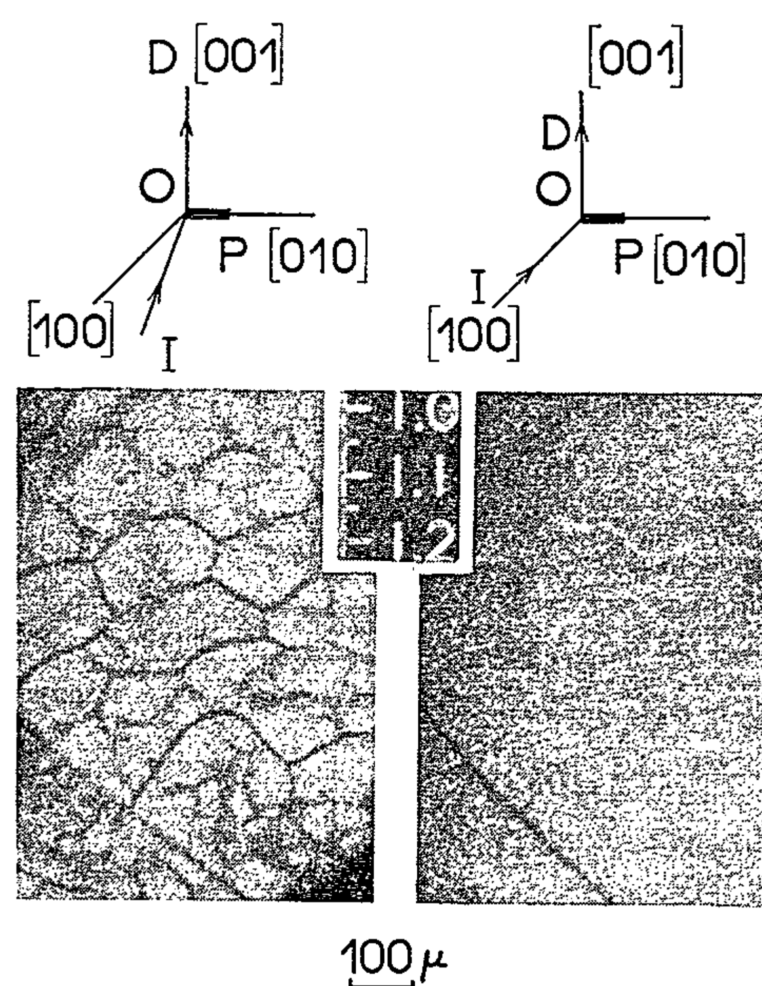


Fig. 3. — Observation par ultramicroscopie d'un plan (001).
IO, direction d'incidence; OD, direction d'observation; P, précipité cylindrique.

voisin de 1, de longueur au moins égale à 1 μ et dont le rayon du cercle de base est d'environ 600 Å.

Il est plus difficile d'interpréter la portion B du flux lumineux diffusé puisque les précipités cylindriques perpendiculaires au plan de diffusion interviennent dans cette orientation du cristal. Dans d'autres cas, où il a été possible de rendre le plan de diffusion perpendiculaire à un axe ternaire, nous avons pu constater que la portion B est en majeure partie due à des précipités qui se comportent comme des sphères.

L'observation ultramicroscopique du cristal ([5]) montre que dans cet échantillon, pour la plupart des orientations du cristal, les joints de grains diffusent beaucoup moins de lumière que les volumes qu'ils limitent. Pour certaines orientations privilégiées, représentées sur la figure 3, le phénomène s'inverse : ce sont les joints qui diffusent le plus de lumière.

Ces orientations correspondent à celles pour lesquelles la portion A de flux lumineux diffusé est maximale.

Ceci prouve que, dans le cristal examiné, les défauts linéaires sont en majeure partie situés dans les joints de grains. L'absence de précipités de type B dans les joints conduit à supposer que les précipités A se forment à partir des précipités B.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) M. Girard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2638.
(2) C. A. Plint et W. A. Sibley, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1378.
(3) M. Girard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3087.
(4) H. C. Van de Hulst, *Light scattering by small particles*, New-York, John Wiley and Sons, 1957.
(5) L. Taurel, *J. Phys. Rad.*, 20, 1957, p. 919.

(*Laboratoire de Physique cristalline,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Épitaxies de cristaux de sulfure de plomb et de sulfure de cadmium sur différents supports monocristallins.* Note (*) de MM. **Lucien Capella** et **Jean-Claude Heyraud**, transmise par M. Louis Royer.

Par action de H_2S sur de la vapeur de $PbCl_2$ et $CdCl_2$ ont été réalisés des dépôts épitaxiques de PbS et CdS sur des clivages de certains halogénures alcalins et de muscovite. Diverses orientations ont été observées, les unes classiques, d'autres plus rarement réalisées : accolement de PbS sur le mica par la face (001), accolement de CdS sénaire sur (001) des halogénures alcalins par la face $(01\bar{1}1)$.

Au cours d'une étude entreprise sur l'épitaxie de certains sulfures sur différents supports, nous avons obtenu sur plusieurs d'entre eux des orientations intéressantes de cristaux de PbS et de CdS.

Nous avons utilisé un procédé connu de synthèse de ces sels : passage d'un courant de H_2S sur du chlorure de plomb et du chlorure de cadmium chauffés au rouge. La vapeur du sulfure ainsi formé est entraînée vers des clivages supports, maintenus aux températures choisies pour tenter l'épitaxie. Ces derniers se couvrent en quelques minutes de cristaux bien distincts, observables au microscope optique.

La nature et l'orientation de chaque dépôt ont été vérifiées par des diagrammes de cristal tournant.

Les supports employés sont des clivages de NaCl et KCl maintenus à 700°C, de KBr à 680°C, et des clivages de muscovite portés à des températures comprises entre 600 et 750°C.

1. *Épitaxie de la galène.* — Sur les halogénures alcalins en expérience, le dépôt de galène se présente sous la forme de cubes accolés par la face (001) avec coïncidence des rangées [100] du dépôt et du support. L'écart entre les paramètres de ces rangées ne dépassant pas 10 % dans le cas le plus défavorable (PbS sur KBr), cette orientation parallèle était prévisible, d'autant que Royer ([1]), Sloat et Menziès ([2]) avaient, à partir de solutions, obtenu l'épitaxie de NaCl et KCl sur PbS.

Par contre, sur le mica muscovite, outre l'accolement lui aussi classique des cristaux de PbS par la face de l'octaèdre, nous avons obtenu une orientation nouvelle par la face du cube (001). En parcourant la gamme de températures comprises entre 600 et 750°C, nous avons constaté que, sur un clivage de muscovite maintenu à 600°C, le premier mode d'accolement par la face (111) prédomine. Les cristaux se présentent sous forme d'hexagones allongés, orientés suivant trois directions à 120° l'une de l'autre et dont l'une est parallèle à l'axe [100] du mica. A cette température, on remarque, en outre, la présence de cubes accolés par la face (001) mais sans orientation définie. Leur nombre ne cesse d'augmenter avec la température du support et, de 700 à 750°C, les cristaux de galène ne se déposent

plus que sous forme de cubes très réguliers et suffisamment gros pour permettre des mesures d'angle sous le microscope. En accord avec la symétrie pseudo-sénaire du mica, on note trois positions des cubes orientés. Dans l'une de ces positions les rangées [110] et $[1\bar{1}0]$, diagonales de la face du cube de PbS, coïncident respectivement avec les rangées [100] et [010] de la face (001) du mica, les deux autres orientations se déduisant de la première par une rotation de $\pm$ 30°.

La loi qui régit cet accolement de la galène est donc la suivante :

a. le plan (001) de PbS coïncide avec le plan (001) de la muscovite;

b. en plus les deux rangées [110] et $[1\bar{1}0]$, diagonales de la face du cube de PbS, coïncident dans les trois orientations observées avec les deux rangées suivantes de la muscovite : soit [100] et [010], soit [310] et $[1\bar{1}0]$, soit $[3\bar{1}0]$ et [110].

Peu d'exemples d'orientation sur le mica de substances cubiques accolées par la face (001) ont été signalés jusqu'ici. A partir de solutions sursaturées, Deicha [(3), (4)], Deicha et Sella (5), ont obtenu une telle épitaxie avec NaCl et KCl, et Ferroni et Cocchi (6) avec K_2PtCl_6.

2. *Épitaxie de la greenockite.* — Au cours de différents essais d'orientation de CdS, nous avons également réalisé sur les mêmes halogénures alcalins que précédemment, portés aux températures indiquées ci-dessus, une orientation nouvelle.

Les cristaux de CdS, de symétrie sénaire, s'accolent par la face $(01\bar{1}1)$ sur (001) du support, orientation dans laquelle la rangée peu dense $[\bar{1}\bar{2}32]$ et la rangée $[10\bar{1}0]$ du dépôt sont respectivement superposées à [110] et $[1\bar{1}0]$ du support.

On distingue nettement au microscope la face d'accolement de ces cristallites sous forme de triangles ou de trapèzes isoscèles.

Une étude concernant la variation du plan d'accolement de CdS en fonction de la température du support est en cours.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

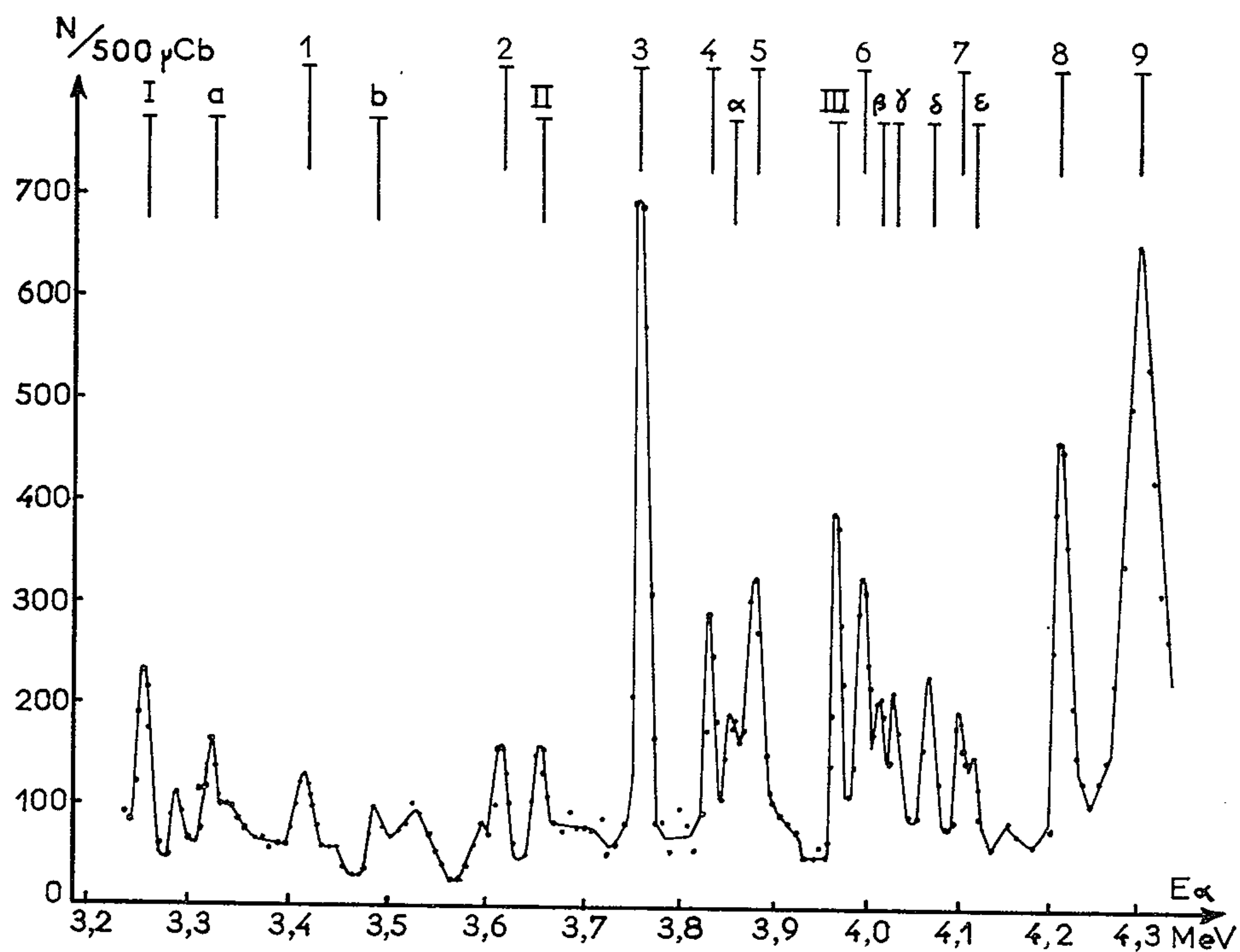
(1) L. ROYER, *Bull. Soc. franç. Min.*, 51, 1929, p. 50.
(2) SLOAT et MENZIÈS, *J. Phys. Chem.*, 35/2/2005, 1931.
(3) G. DEICHA, *Bull. Soc. franç. Min.*, 70, 1947, p. 177.
(4) G. DEICHA, *Bull. Soc. franç. Min.*, 70, 1947, p. 318.
(5) C. SELLA et G. DEICHA, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3918.
(6) E. FERRONI et M. COCCHI, *Ann. Chim. Ital.*, 45, 1955, p. 587.

(Laboratoire de Cristallographie physique, Faculté des Sciences de Marseille-Saint-Jérôme, traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Niveaux nucléaires du soufre formés par réaction* (α, γ) *sur le silicium.* Note (*) de MM. **Michel Langevin, Henri Laurent** et **Jean Vernotte**, présentée par M. Francis Perrin.

La réaction de capture radiative $^{28}Si(\alpha, \gamma)^{32}S$ a été étudiée jusqu'à $E_\alpha = 4,3$ MeV. La plupart des résonances observées ont pu être attribuées à la formation de niveaux excités de ^{32}S, ou à la formation de niveaux excités de ^{34}S par la réaction $^{30}Si(\alpha, \gamma)^{34}S$.

L'étude de la réaction de capture radiative (α, γ) sur le silicium, effectuée par Smulders [1], avait permis l'identification de plusieurs niveaux excités de ^{32}S. Nous avons pu étendre cette étude jusqu'à une énergie $E_\alpha = 4,3$ MeV au moyen de l'accélérateur Van de Graaf du Laboratoire. L'énergie du



faisceau a été étalonnée au moyen de la résonance $E_\alpha = 3199,8 \pm 1,0$ keV [2] de la réaction $^{24}Mg(\alpha, \gamma)^{28}Si$. L'utilisation d'un piège à azote liquide sur le trajet du faisceau et le choix d'un système de focalisation permettant l'absence de tout diaphragme dans la salle d'expériences, nous ont permis de rendre négligeable le fond de neutrons dus à la réaction $^{13}C(\alpha, n)^{16}O$. La cible utilisée était de silicium naturel (18 $\mu g/cm^2$) évaporé sous vide sur un support épais de cuivre électrolytique. Nous avons observé également quelques résonances dues à la présence de l'isotope ^{30}Si (3,09 %).

Le rayonnement γ est détecté par deux cristaux NaI(Tl) de 3″×3″ placés l'un à 45° du faisceau et à 3 cm de la cible, l'autre à 90° et à 6 cm.

Nous pouvions ainsi, suivant la méthode utilisée par Phillips ([3]), déterminer les spins et parités des niveaux se désexcitant au fondamental.

Pour minimiser la contribution du fond dû à l'effet des neutrons provenant de la cible, nous avons sélectionné les impulsions correspondant à des photons d'énergie supérieure à 6 MeV par une « fenêtre » couvrant l'intervalle 6-12 MeV.

Pour une énergie E_α inférieure à 3,3 MeV, nos résultats recoupent avec précision ceux de Smulders ([1]) [$^{28}Si(\alpha, \gamma)^{32}S$] et de Van der Leun et Wiechers ([4]) [$^{30}Si(\alpha, \gamma)^{34}S$]. La fonction d'excitation obtenue à partir de 3,2 MeV est représentée sur la figure. La résolution expérimentale obtenue est de 15 keV à l'exception de la résonance 9 dont la largeur naturelle est de 24 keV.

Pour chaque résonance, nous avons enregistré le spectre des γ de désexcitation sur un analyseur à 512 canaux. L'énergie des γ observés, l'énergie E_α à la résonance et les valeurs de Q obtenues à partir des tables de Mattauch et coll. ([5]) permettent d'attribuer ces niveaux de résonance à des réactions bien déterminées. Le tableau I donne les résonances observées de la réaction $^{28}Si(\alpha, \gamma)^{32}S$ (Q = 6,947 MeV) et le tableau II les résonances de la réaction $^{30}Si(\alpha, \gamma)^{34}S$ (Q = 7,919 MeV), que nous avons pu observer avec une cible ne contenant que 3 % de ^{30}Si.

Pour trois résonances, nous observons des désintégrations à des niveaux autres que le fondamental et le premier niveau excité. Nous avons fait une étude en coïncidence pour la résonance la plus intense (E_α = 3 753 keV). En coïncidence avec un γ de 8,1 MeV (γ_1), on observe un seul γ de 2,24 MeV correspondant au deuxième γ d'une cascade se désexcitant par l'intermédiaire du premier niveau excité. En coïncidence avec un γ de 5,2 MeV, on observe un γ d'énergie voisine accompagné d'un deuxième γ de 2,7 MeV environ. Le niveau formé (10 230 keV) pourrait donc se désexciter également par l'intermédiaire d'un niveau de ^{32}S situé aux environs de 5 MeV qui se désexcite ensuite vers le premier niveau excité.

Il n'est pas surprenant que sept des niveaux observés de ^{32}S puissent être également formés dans la réaction $^{31}P(p, \alpha_0)^{28}Si$ ([6]), car les mêmes règles de sélection pour le spin et la parité des niveaux s'appliquent aux deux réactions : les niveaux du composé ne peuvent être que 0^+, 1^-, 2^+, 3^-, ...

La valeur (1^-) est en accord avec celle de Cohen-Ganouna et coll. ([8]) pour le niveau de 10 340 keV, et avec celle des mêmes auteurs ([8]) et aussi avec celle de Paul et coll. ([7]) pour le niveaux de 10 707 keV.

Nous pouvons différencier par les spectres enregistrés les résonances 7 et ε qui ne sont pas bien résolues dans la courbe d'excitation. Le spectre enregistré à la résonance ε correspond à un spectre continu d'énergie maximale voisine de 9 MeV pouvant provenir d'une résonance de la réaction $^{29}Si(\alpha, n)$, tandis que le spectre enregistré à la résonance 7 correspond à la détection

TABLEAU I.

Résonances de la réaction $^{28}Si(\alpha, \gamma)^{32}S$.

N°	E_α (keV).	$E_{exc}(^{32}S)$ (MeV).	J^π.	γ observés.	E_p (^{a}) correspondante (keV).	Autres réactions pouvant former le niveau ; E_p, (keV). $^{31}P(p, \alpha_0)$ (6).	$^{31}P(p, \gamma)$ (7).	$^{31}P(p, p)$ (8).
1......	3 413	9,932		γ_1	1 103	–	–	–
2......	3 616	10,110		γ_1	1 287	–	–	–
3......	3 753	10,230		γ_1 ; 5,2 ; 2,7 ; 2,2	1 411	1 404 ± 10	–	–
4......	3 831	10,298	2^-	γ_0 ; γ_1 ; 5,4 ; 2,7 ; 2,2	1 481	1 474 ± 10	–	–
5......	3 879	10,340	1^-	γ_0 ; γ_1	1 524	1 514 ± 10	–	1 521 ± 4
6......	3 993	10,440		γ_1 ; 5,5 ; 2,2	1 627	1 640 ± 10	–	–
7......	4 096	10,530	2^-	γ_0	1 720	1 710 ± 10	–	–
8......	4 210	10,630		γ_1	1 826	1 811 ± 10	–	–
9......	4 298	10,707	1^-	γ_0	1 903	1 892 ± 10	1 892	1 904 ± 4
	± 6 keV	± 9 keV			± 10 keV			

(^{a}) On désigne par E_p correspondante l'énergie qu'un proton doit avoir pour former le même niveau du composé ^{32}S, à partir de la capture d'un proton par ^{31}P.

d'un γ de 10 500 keV environ provenant de la désexcitation au fondamental du niveau formé dans ^{32}S. La comparaison des spectres de ce rayonnement enregistrés à 45 et 90° est compatible avec la valeur 2^+ attribuée à cette résonance.

TABLEAU II.

Résonances de la réaction $^{30}Si(\alpha, \gamma)^{34}S$.

N°	E_α (keV).	$E_{exc}(^{34}S)$ (MeV).	J^π.	γ observés.	Réf. (5).
I....................	3 252	10,760	1^-	γ_0	3 249 ± 5 keV
II....................	3 654	11,144	1^-	γ_0	–
III....................	3 966	11,418	1^-	γ_0	–
	± 6 keV	± 6 keV			

Certaines résonances (a, b, α, β, γ, δ, ε) ne figurent pas dans les tableaux I et II. Les résonances a et b (tableau III) ne donnent pas de spectre γ qui nous permette de les attribuer avec certitude à la réaction $^{28}Si(\alpha, \gamma)^{32}S$. Elles sont toutefois compatibles avec des niveaux de ^{32}S déjà observés dans la réaction $^{31}P(p, \alpha_0)^{28}Si$ (6).

TABLEAU III.

Réf.	E_α (keV).	E_p correspondante.	Réf. (6).
a	3 320 ± 6	1 019 ± 10	1 024 ± 10
b	3 484 ± 6	1 168 ± 10	1 161 ± 10

Les résonances α, β, γ, δ, ε ne donnent pas non plus de spectre γ qui permette de les identifier. Nous pensons qu'elles peuvent être dues,

au moins en partie, à une réaction (α, n) sur l'isotope ^{29}Si ([9]). Dans cette zone d'énergie, la réaction est moins gênée par la barrière coulombienne et, de plus, les niveaux formés dans le composé ^{33}S n'étant pas liés, la réaction de capture radiative est moins probable que la réaction (α, n). Une série d'expériences est en cours afin de déterminer plus précisément les fonctions d'excitation des réactions $^{29}Si\,(\alpha, n)$ et $^{30}Si\,(\alpha, \gamma)$.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) P. J. M. SMULDERS, *Physica*, 30, 1964, p. 1197.
([2]) A. RYTZ, H. H. STAUB, H. WINKLER et F. ZAMBONI, *Nucl. Phys.*, 43, 1963, p. 229.
([3]) W. R. PHILLIPS, *Nucl. Phys.*, 60, 1964, p. 544.
([4]) C. VAN DER LEUN et G. WIECHERS, *Nucl. Phys.*, 52, 1964, p. 104.
([5]) J. H. E. MATTAUCH, W. THIELE et A. H. WAPSTRA, *Nucl. Phys.*, 67, 1965, p. 1.
([6]) R. L. CLARKE, E. ALMQVIST et E. B. PAUL, *Nucl. Phys.*, 14, 1959-1960, p. 472; P. M. ENDT et C. VAN DER LEUN, *Nucl. Phys.*, 34, 1962, p. 1.
([7]) E. B. PAUL, H. E. GOVE, A. E. LITHERLAND et G. A. BARTHOLONEW, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1339.
([8]) J. COHEN-GANOUNA, M. LAMBERT et J. SCHMOUKER, *Nucl. Phys.*, 40, 1963, p. 67.
([9]) J. H. GIBBONS et R. L. MACKLIN, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 571.

(*Laboratoire Joliot-Curie,*
Faculté des Sciences, B. P. n° 1, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

Pour l'ensemble de ces composés, nous n'avons pas trouvé d'effet de pression.

2° *Composés halogénés* (tableau II) :

TABLEAU II.

Fréquence d'attachement électronique ($s^{-1}.torr^{-1}$) *pour quelques composés chlorés.*

Gaz porteur.	C_2H_4.	CO_2.	CH_3OH.
CCl_4	8.10^9	13.10^9	$5,8.10^9$
$SiCl_4$	5 »	–	–
$GeCl_4$	7.10^7	–	–
$SnCl_4$	6 »	–	–
$SiCH_3Cl_3$	$4,5.10^6$	–	–
C_6H_5Cl	$1,1.10^5$	–	–

Nous n'avons étudié de façon systématique que le tétrachlorure de carbone : nous n'avons pas observé d'effet de pression pour les domaines 30-200 torr dans C_2H_4, 8-31 torr dans CH_3OH, 20-70 torr dans CO_2. Il y a accord satisfaisant entre nos résultats et ceux de Hurst pour le chlorobenzène ($\nu = 1.10^5\ s^{-1}.torr^{-1}$) [6].

3° *Dicétones* (tableau III) :

TABLEAU III.

Fréquence d'attachement électronique ($s^{-1}.torr^{-1}$) *pour quelques dicétones.*

Gaz porteur.	C_2H_4.	CO_2.	CH_3OH.
2.3-butanedione $CH_3-CO-CO-CH_3$ (biacétyl)	$1,1.10^9$	$1,4.10^9$	$1,1.10^9$
2.3-pentanedione $CH_3-CO-CO-C_2H_5$	3.10^9	–	$1,7.10^9$
2.4-pentanedione $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$	$1.10^3 p$	$4,3.10^3 p$	$56.10^3 p$
2.5-hexanedione $CH_3-CO(CH_2)_2CO-CH_3$	–	–	$2.10^3 p$

Ces quelques résultats montrent le rôle important des liaisons conjuguées dans les processus d'attachement [7]; quand la conjugaison entre les deux fonctions cétones devient moins forte, l'attachement diminue de façon appréciable. Signalons, cependant, le cas particulier du glyoxal $\left(\begin{array}{c} H-C-C-H \\ \ \ \ \| \ \ \ \| \\ \ \ \ O \ \ \ O \end{array}\right)$ dont la fréquence d'attachement est très faible ($\nu < 10^3\ s^{-1}.torr^{-1}$). Des expériences complémentaires de Hurst et coll. [9] ont montré que, dans le cas du biacétyl, l'attachement est non dissociatif; la durée de vie de l'ion $(CH_3-CO-CO-CH_3)^-$ est assez longue pour que cet ion soit observable dans un spectrographe de masse, c'est-à-dire dans des conditions où les processus de stabilisation par un troisième corps sont négligeables. Ceci explique que dans nos conditions expérimentales (pression au moins de 10 torr) une augmentation de pression n'ait pas d'effet sur la fréquence d'attachement.

4° *Aldéhydes, cétones, esters éthyléniques* (tableau IV) :

TABLEAU IV.

Fréquence d'attachement électronique ($s^{-1}.torr^{-1}$) *avec le méthanol comme gaz porteur.*

Acroléine	$CH_2{=}CH{-}CHO$	$7,5.10^5 p$
Méthylvinylcétone	$CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_3$	6 » »
Oxyde de mésityle	$C(CH_3)_2{=}CH{-}CO{-}CH_3$	4,5 » »
Acrylate de méthyle	$CH_2{=}CH{-}CO{-}OCH_3$	$7.10^4 p$
Méthylacrylate de méthyle	$CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}OCH_3$	3 » »
Acétophénone	$\varphi{-}CO{-}CH_3$	$6.10^6 p$
Méthylbenzylcétone	$\varphi{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$	$2.10^5 p$
Acrylonitrile	$CH_2{=}CH{-}CN$	$1,2.10^4 p$
Butadiène	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	2.10^2
Isoprène	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$	(sans gaz porteur)

Pour l'ensemble de ces composés, du type $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{X}{\|}}{C}-$, la fréquence d'attachement croît avec la pression, ce qui laisse supposer un attachement non dissociatif à trois corps. Des expériences sont en cours pour déterminer l'efficacité relative de C_2H_4, CO_2 et CH_3OH pour la « stabilisation » de l'ion négatif dans les processus d'attachement à trois corps.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) N. E. BRADBURY, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 827.

(2) F. FIQUET-FAYARD, *Attachement électronique en phase gazeuse, actions chimiques et biologiques des radiations*, Collection Haïssinsky, Masson, Paris, 1965.

(3) W. P. ALLIS, *Handbuch der physik*, édité par S. Flügge (Springer-Verlag, Berlin, 1956), 21, p. 413.

(4) J. L. PACK, R. E. VOSHALL et A. V. PHELPS, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 2084.

(5) G. S. HURST, J. A. STOCKDALE et L. B. O'KELLY, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2572. (Ces valeurs ont été calculées en utilisant les données du tableau III de cette référence.)

(6) J. A. STOCKDALE, G. S. HURST et L. G. CHRISTOPHOROU, *Nature*, 202, 1964, p. 459.

(7) J. E. LOVELOCK, *Nature*, 189, 1961, p. 729.

(8) L. G. CHRISTOPHOROU, R. N. COMPTON, G. S. HURST et P. W. REINHARD, *J. Chem. Phys.* (sous presse).

(9) M. R. N. Compton (Laboratoire National d'Oak Ridge) a bien voulu réaliser ces expériences de spectrométrie de masse. L'appareil utilisé était un Bendix 14-206 décrit par ailleurs (8).

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparée des chaleurs de dilution du* 1.2-*propanediol et du glycérol*. Note (*) de MM. **Léo Goudard** et **Pierre Leydet**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous nous sommes proposé de déterminer les chaleurs de dilution d'une série d'alcools dans l'eau. Ce travail s'intègre dans le cadre d'une étude systématique de ces substances en fonction de leur concentration intiale et de leur structure moléculaire. C'est ainsi que nous avons choisi une série d'alcools différents par leur poids moléculaire, leur nombre de fonctions alcool et la position de ces fonctions. Nous citerons : le glycérol et le 1.2-propanediol, l'étude de ces deux corps faisant l'objet de la présente Note.

Technique expérimentale. — Pour effectuer nos mesures, nous utilisons le microcalorimètre E. Calvet (3) ainsi qu'un système d'injection à faible débit mis au point à l'Institut de Microcalorimétrie (6) et auquel nous avons apporté d'importantes modifications sur le plan mécanique (*fig.* 1).

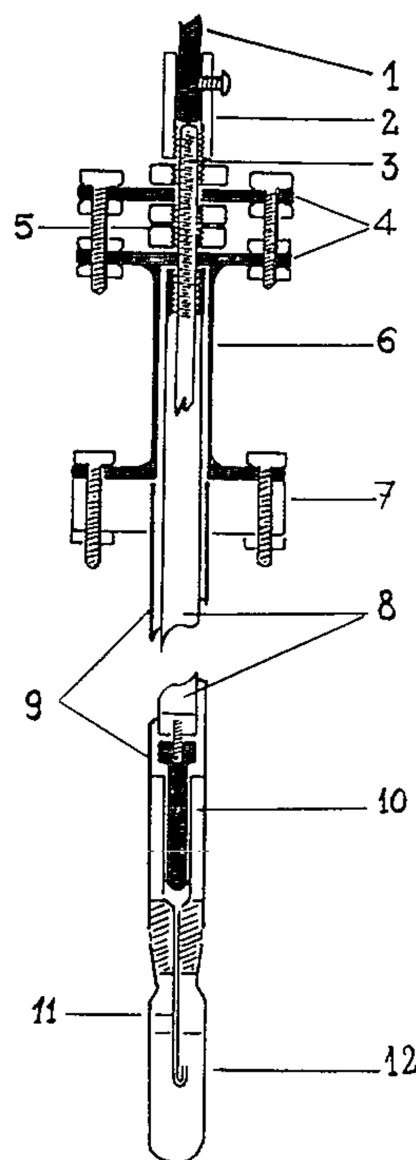


Fig. 1. — Schéma de l'injecteur.
1, axe moteur; 2, tube d'accouplement; 3, tige filetée; 4, plaque de maintien; 5, écrous bloqués; 6, tube guide; 7, plaque de fixation; 8, tube mobile; 9, canne calorimétrique; 10, seringue d'injection; 11, capillaire d'injection; 12, cellule en verre.

La principale caractéristique de ce dernier appareil réside dans le fait que l'axe du moteur, la tige filetée et le piston de la seringue sont en ligne.

Le moteur tournant à vitesse constante, la tige filetée est animée d'un mouvement circulaire uniforme. La rotation de la tige entraîne l'avance

linéaire du tube coulissant dans son guide. Le piston de la seringue, solidaire du tube mobile, injecte à débit constant la solution dans la cellule calorimétrique.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Nous opérons dans des conditions toujours identiques :

a. la cellule est remplie avec 8 cm^3 d'eau;

b. la seringue d'injection contient la solution d'alcool à étudier; son volume varie avec l'injecteur et peut avoir les valeurs suivantes : 1,72 et 1,97 cm^3;

c. la durée d'injection est fixée à 7 h 24 mn et, par suite, les débits sont respectivement 0,232 et 0,266 $cm^3.h^{-1}$;

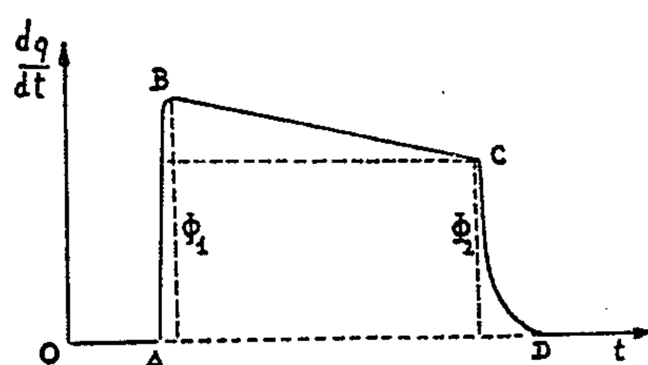


Fig. 2. — Thermogramme d'injection linéaire d'alcool dans l'eau.

d. la concentration initiale de la solution à diluer varie pour les deux corps étudiés entre 0 et 6,85 $moles.l^{-1}$. Ces valeurs limites ont été fixées arbitrairement; cette solution contenue dans la seringue est diluée dans les 8 cm^3 d'eau remplissant la cellule;

e. les expériences sont réalisées à la température de 25°C.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Dans les conditions que nous venons de préciser, la variation du débit thermique en fonction du temps est représentée par le thermogramme ci-dessus (*fig.* 2).

La mesure de l'aire délimitée par la courbe et l'axe représentant le zéro expérimental, nous donne la chaleur globale de dilution pour une concentration initiale choisie. Deux valeurs en ordonnées sont importantes : l'amplitude maximale et l'amplitude minimale, et, par suite, la pente de la droite joignant les points B et C.

Les marges d'erreurs expérimentales ont nettement diminué avec les nouveaux injecteurs. Cela est dû à un réglage plus précis du volume injecté et du temps d'injection. Nous citerons pour exemple :

Chaleur de dilution du 1.2-propanediol à la concentration initiale de 478 mmol/100 cm^3 :

$$Q = 11,96 \pm 0,15 \text{ cal/g}.$$

Avec l'ancien type d'injecteur ([6]), nous avions obtenu une erreur de l'ordre de $\pm$ 0,90 cal/g pour une valeur de Q approximativement identique.

ANALYSE DES RÉSULTATS. — *a. Courbes enregistrées* (*fig.* 2). — Elles peuvent être assimilées à des trapèzes (par extrapolation) et cela sans faire une erreur notable. Ces thermogrammes nous montrent :

— un segment AB ou flux de chaleur maximal;

— un segment CF ou flux de chaleur minimal;

Φ_1 correspond à la chaleur de dilution à dilution infinie; il croît avec la concentration initiale de la solution et tend vers un maximum qui correspond à la dissolution du corps pur (état de cohésion maximal);

Φ^2 correspond à la fin du phénomène de dilution et varie avec la concentration initiale et le rapport final de dilution;

$\Phi_1 - \Phi_2$ est fonction du taux de dilution et de la nature du corps.

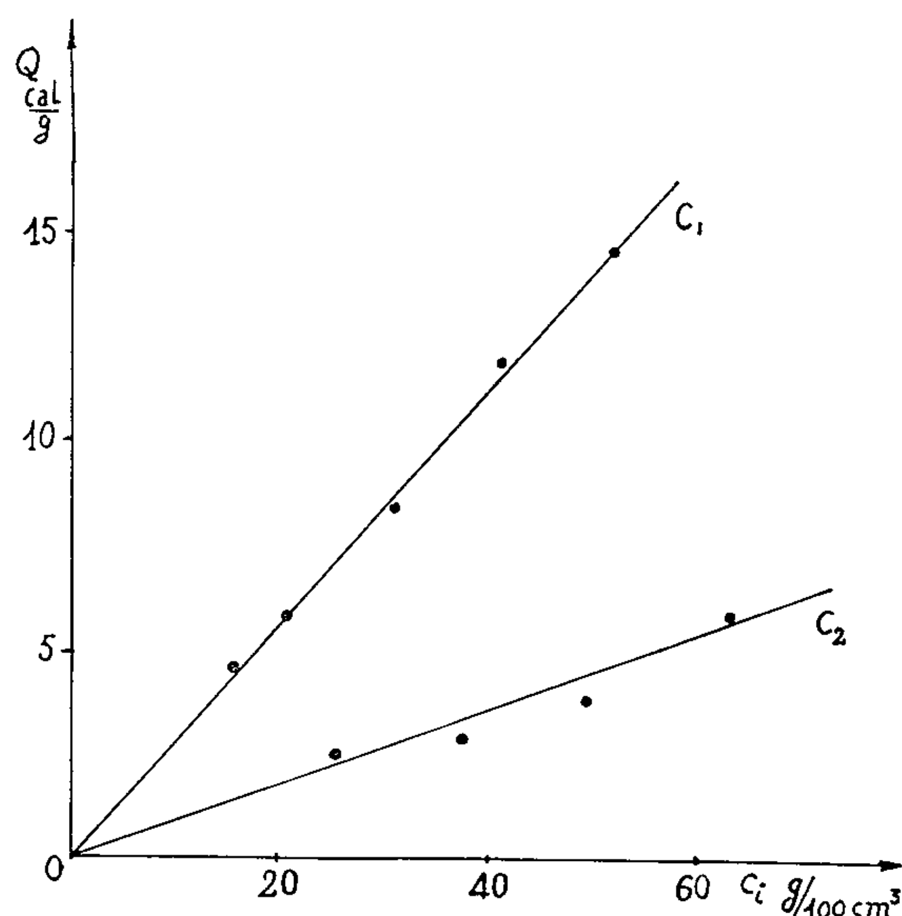


Fig. 3. — Graphique :
C_1 : 1.2-propanediol;
C_2 : glycérol.

Nous avons déterminé statistiquement la linéarité du segment BC par le test de Pearson. Nous avons calculé χ pour une concentration initiale en propanediol fixée arbitrairement à 547 mmol/100 cm³. Nous avons trouvé pour dix valeurs de flux $\chi = 0{,}91$. Ce chiffre très bas confirme l'hypothèse selon laquelle le segment BC est rectiligne.

Le flux de chaleur varie donc linéairement en fonction du temps au cours de la dilution.

b. Courbes déduites. — Nous avons tracé les courbes représentatives de la chaleur de dilution en fonction de la concentration initiale de la solution : $Q_{cal/g} = f(C_i)$ et ceci pour deux corps : le 1.2-propanediol et le glycérol (*fig.* 3).

DISCUSSION. — De l'observation de ces résultats nous pouvons tirer deux notions importantes :

— En première approximation, on peut considérer les chaleurs de dilution, dans les conditions expérimentales choisies, comme étant proportionnelles à la concentration initiale.

— Il y a une différence très importante entre les chaleurs de dilution du propanediol et du glycérol. Dans des conditions identiques, nous citerons

Glycérol	684 mmol/100 cm³	Q_d = 7,22 cal/g
Propanediol...	685 »	= 13,01

Les différences de chaleurs de dilution du 1.2-propanediol et du glycérol ne sont pas facilement explicables bien que l'allure des courbes enregistrées et déduites soient identiques. On aurait pu penser logiquement que la chaleur de dilution croissait avec le nombre de fonctions alcool : le glycérol avec trois fonctions alcool devrait donner une chaleur de dilution supérieure à celle du propanediol, ceci en conséquence de l'établissement de liaisons hydrogène.

La chaleur de dilution variant pour une part en fonction inverse de la masse moléculaire, tout se passe comme si la concentration moléculaire en glycérol était plus faible que celle du propanediol alors qu'elles sont théoriquement identiques. Ce résultat nous oriente logiquement vers la possibilité d'un état associé des molécules de glycérol ainsi qu'un empêchement stérique dû à la structure de ce corps, rendant impossible l'établissement des liaisons hydrogène. Nous rejoignons là d'autres hypothèses (2).

Conclusion. — L'étude d'autres séries de courbes, relatives à d'autres corps (butanediol, éthylène glycol, etc.) jointe à des résultats d'ordre viscosimétrique, réfractométrique et spectrophotométrique (en rayonnement infrarouge) nous permettra peut-être de faire des comparaisons utiles. Nous citerons les travaux parallèles effectués sur le butanol et l'éthylène glycol [(1), (4)].

Ces dilutions, effectuées dans l'eau et dans les conditions expérimentales citées plus haut, sont guidées par l'idée d'une corrélation possible entre les variations de chaleur de dilution et certains phénomènes biologiques [(5), (7)]

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) H. Arm, *Helv. Chem. Acta*, 45, 1962, p. 1803.
(2) C. Cachet, *Thèse 3e cycle*, Marseille, 1964.
(3) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie. Applications physicochimiques et biologiques*, Masson, Paris, 1956.
(4) P. D. Cratin et J. K. Gladden, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1665.
(5) L. Goudard, *Thèse médecine*, Marseille, 1962.
(6) P. Leydet, *Thèse 3e cycle*, Marseille, 1963.
(7) H. Prat et E. Calvet, *Comptes rendus, Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 662.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, 26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pertes électriques du nitrobenzène désionisé* (50 Hz-10 MHz). Note (*) de MM. **Georges Brière**, **Noël Félici** et **Jean-César Filippini**, transmise par M. Louis Néel.

Les pertes électriques du nitrobenzène sont analysées entre 50 Hz et 10 MHz. L'épuration ionique permet de suivre la décroissance des pertes par conduction et d'étendre vers les basses fréquences le domaine des pertes purement diélectriques caractérisées par un temps de relaxation unique et vérifiant la théorie de Debye.

Les liquides polaires les plus purs présentent en basse et moyenne fréquences des pertes électriques dues en majeure partie à des traces d'impuretés ioniques que la désionisation par les échangeurs d'ions [1] et, plus récemment, l'électrodialyse à travers membranes sélectives [2] se montrent seules capables d'éliminer. L'obtention de ces liquides dans un état de haute pureté ionique doit permettre l'étude des pertes électriques spécifiques du liquide à des fréquences d'autant plus basses que la conductibilité résiduelle est faible.

Dans le cas des liquides polaires comme le nitrobenzène dont l'ionisation naturelle est pratiquement nulle, il est possible d'abaisser la concentration des ions parasites jusqu'à des valeurs telles que les pertes par conduction soient inférieures à la limite de sensibilité des ponts de mesure habituels. Dans ces conditions, les pertes détectées ne résultent plus que de phénomènes de relaxation. La relaxation de charges d'espace d'origine ionique conduit à des pertes liées, elles aussi, au niveau de pureté réalisé; par contre, les pertes dues à la relaxation dipolaire sont spécifiques au liquide. Lorsque celles-ci vérifient la théorie de Debye [3] et à condition de négliger l'effet des charges d'espace, la tangente de l'angle des pertes électriques totales est la somme de deux termes :

— l'un relatif à la conductibilité résiduelle du liquide s'écrit :

$$\operatorname{tg}\delta_c = \frac{1}{\omega\tau_0},$$

$\tau_0 = 1/\varepsilon_0\varepsilon_s\rho$ désigne le « temps de relaxation » macroscopique du diélectrique, ε_s désigne la permittivité statique relative à celle du vide ε_0, ρ la résistivité du liquide et ω la pulsation du champ alternatif de mesure. Ce terme correspond à une conductibilité ohmique proportionnelle à la concentration en ions;

— l'autre relatif aux pertes dipolaires s'écrit :

$$\operatorname{tg}\delta_d = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty\,\omega^2\tau^2}\,\omega\tau,$$

ε_∞ désignant la permittivité extrapolée à fréquence infinie et τ le temps de relaxation des dipôles du liquide, ε' et ε'' sont définies par la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$.

Dans le domaine des périodes grandes devant τ, $\varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2$ est négligeable devant ε_s et les pertes totales sont données par l'expression

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{\omega\tau_0} + \left(1 - \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}\right)\tau\omega = \frac{a}{\omega} + b\omega.$$

La représentation graphique $\log(\operatorname{tg}\delta) = f(\log\omega)$ doit conduire à deux courbes limites linéaires, l'une de pente égale à -1 vers les très basses fréquences, l'autre de pente égale à $+1$ vers les fréquences plus grandes. Ceci implique l'existence d'une résistivité définie et d'un temps de relaxation dipolaire unique, dont les valeurs doivent s'accorder avec celles des paramètres a et b déterminés expérimentalement, égaux respectivement à $1/\tau_0$ et $[1-(\varepsilon_\infty/\varepsilon_s)]\tau$.

Le nitrobenzène a été désionisé à l'aide d'un montage déjà décrit ([4]). Une colonne de résine déshydratante a permis de maintenir la teneur en eau du liquide inférieure à 10^{-5}. Différents niveaux de pureté ont été obtenus en faisant varier la vitesse d'écoulement du liquide à travers le lit de résines. Deux cellules de mesure en téflon avec électrodes de platine sont placées dans le circuit d'épuration; l'une sert à contrôler la résistivité qu'on fait varier de 4.10^7 à 8.10^{10} Ω.cm (ce qui correspond à des concentrations de 6.10^{-7} à 3.10^{-10} ion.g/l pour des ions de mobilité moyenne), l'autre sert à mesurer $\operatorname{tg}\delta$ ([5]).

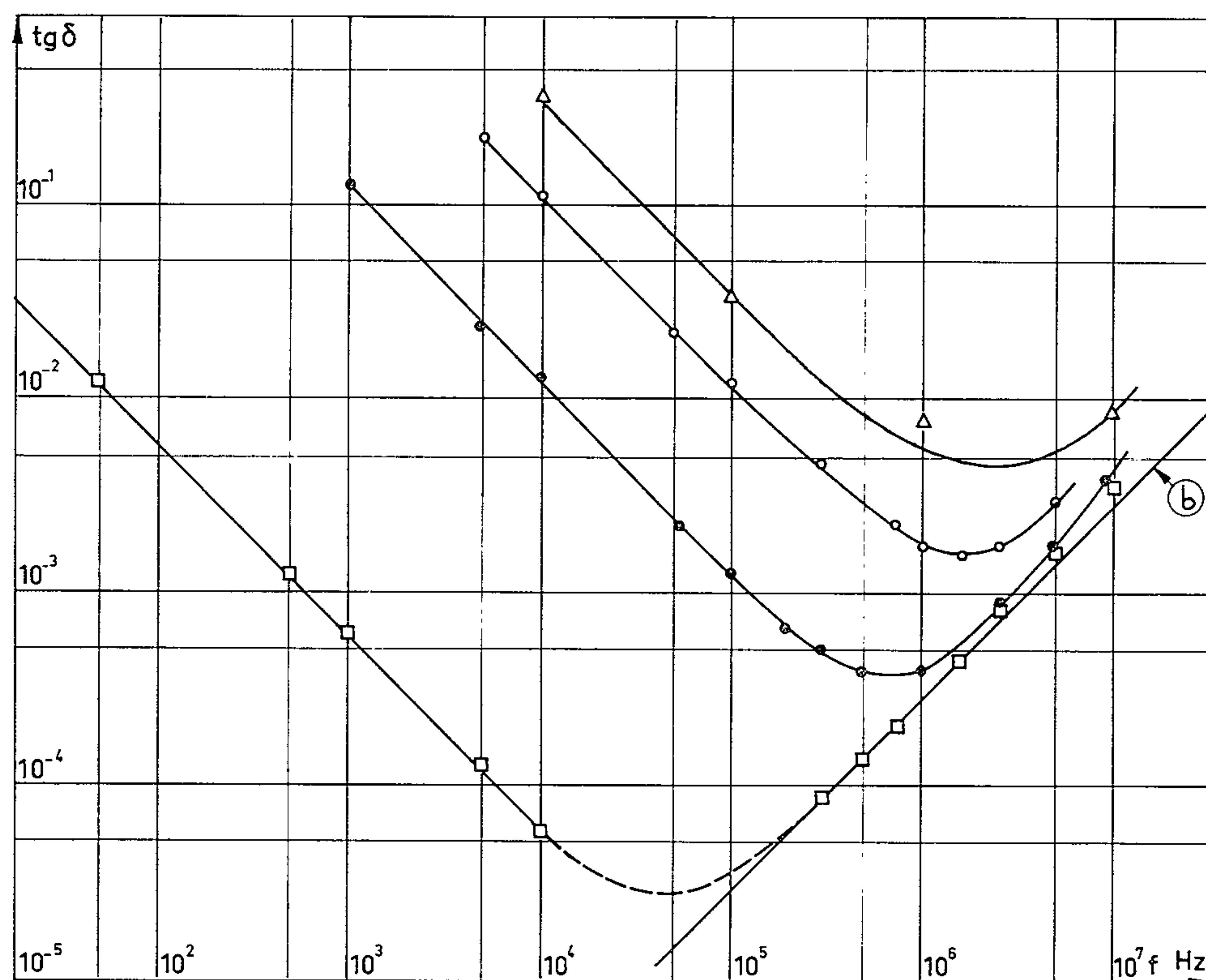
Au cours des mesures, les champs électriques appliqués au liquide ne sont jamais supérieurs à 500 V/cm et sont souvent très inférieurs.

Les résultats rassemblés sur la figure sont en accord avec l'expression écrite plus haut. La comparaison avec les valeurs fournies par von Hippel ([6]) met en évidence le rôle de la pureté du liquide. Les pertes par relaxation dipolaire masquées auparavant par les pertes par conductibilité apparaissent au cours de l'épuration à des fréquences de plus en plus basses et pour une résistivité de 8.10^{10} Ω.cm les pertes dues à la conductibilité sont négligeables entre 300 kHz et 10 MHz. Toutefois, les pertes par relaxation dipolaire ne suffisent pas à rendre compte des valeurs mesurées et la figure montre également une contribution des impuretés d'origine ionique aux pertes en haute fréquence différente de celle résultant de la conductibilité proprement dite. Ces pertes supplémentaires diminuent avec la concentration en ions et peuvent être attribuées à une relaxation de charges d'espace ou à un processus analogue à celui qui a été décrit par Glarum ([7]). Les points expérimentaux obtenus dans les meilleures conditions de pureté conduisent à des valeurs de a et b que nous comparons dans le tableau suivant à celles déduites de mesures effectuées sous tension continue d'une part, et à la fréquence de résonance d'autre part.

$\theta = 20^\circ$C; $\rho = 8,1.10^{10}\Omega$.cm; $\varepsilon_s = 35,74$ ([8]); $\varepsilon_\infty = 4,07$ ([9]); $\tau = 4,5.10^{-11}$ (*).

$a_{\text{calculé}}$	$3,9 \pm 0,2$	$b_{\text{calculé}}$	$3,4.10^{-11} \pm 0,2.10^{-11}$
$a_{\text{mesuré}}$	$3,9 \pm 0,1$	$b_{\text{mesuré}}$	$4,3.10^{-11} \pm 0,4.10^{-11}$

(*) Calculé par la relation $\omega\tau = (\varepsilon''/\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$ à partir des mesures de Poley ([9]).



Variations de la tangente de l'angle de pertes
en fonction de la fréquence.

○ Nitrobenzène distillé ($\rho = 4{,}2.10^7$ Ω.cm, $\theta = 16$°C);
● » désionisé ($\rho = 4{,}0.10^8$ Ω.cm, $\theta = 25$°C);
□ » » ($\rho = 8{,}1.10^{10}$ Ω.cm, $\theta = 21$°C).
△ A. von Hippel (⁶) ($\theta = 25$°C).

(*b*) droite répondant au temps de relaxation dipolaire τ déterminé à très haute fréquence.
On voit que les pertes du nitrobenzène désionisé sont identiques à celles prévues par la théorie de Debye tandis que pour le nitrobenzène impur il y a un écart notable avec la droite (*b*) même aux fréquences où les pertes dues à la conductibilité sont négligeables.
Il n'y a pas de points expérimentaux entre 10^4 et 3.10^5 Hz pour la courbe (□) car la sensibilité des appareils de mesure est trop faible.

Ces résultats montrent que pour un niveau de pureté ionique réalisé le liquide présente :

— des pertes dipolaires dont la théorie de Debye rend compte par un temps de relaxation unique;

— des pertes par conductibilité ionique en accord avec l'existence d'une résistivité bien définie;

— des pertes supplémentaires apparaissant même en haute fréquence, d'autant plus faibles que le liquide est plus pur. Il semble que c'est pour cette raison que certains auteurs [10] opérant sur des liquides moins purs ont attribué à tort une dispersion des temps de relaxation aux dipoles.

Nous nous proposons de reprendre ultérieurement l'étude du rôle des impuretés ioniques sur les pertes électriques du nitrobenzène en haute fréquence.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) N. Félici, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 654.
(2) G. Brière et N. Félici, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3237.
(3) P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications Inc., 1929.
(4) G. Brière, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 500.

(5) Les mesures à 50 Hz ont été faites avec un pont de Schering Tettex; entre 500 Hz et 10 kHz avec un pont de mesures General Radio type 1615 A; de 50 kHz à 10 MHz avec un Q-mètre Ferisol. L'incertitude est inférieure à 1 % pour les mesures aux ponts et inférieure à 10 % pour les mesures au Q-mètre, sauf pour les angles de perte inférieurs à 10^{-4} rad, entre 10 et 300 kHz, pour lesquels l'erreur peut être supérieure.

(6) A. Von Hippel, *Les diélectriques et leurs applications*, Dunod, Paris, 1961.
(7) S. H. Glarum, *J. Chem. Phys.*, 33, n° 3, 1960, p. 639-643.
(8) *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co, 1963.
(9) J. Poley, *Appl. Sc. Res.*, B, 4, 1955, p. 369.
(10) G. L. Clark, *J. Chem. Phys.*, 25, n° 1, 1955, p. 125-129.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble*, *Isère*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anisotropie de la résonance électronique dans des solutions du radical libre tanone*. Note (*) de MM. **Rudolf Lenk**, **Jean-Gérard Théobald** et **Jean Uebersfeld**, transmise par M. Louis Néel.

Étudiant à différentes températures la structure hyperfine du radical libre tanone en solution dans deux solvants différents, on montre que le facteur g de ce radical est anisotrope, que l'anisotropie dépend de la température et varie avec la nature du solvant.

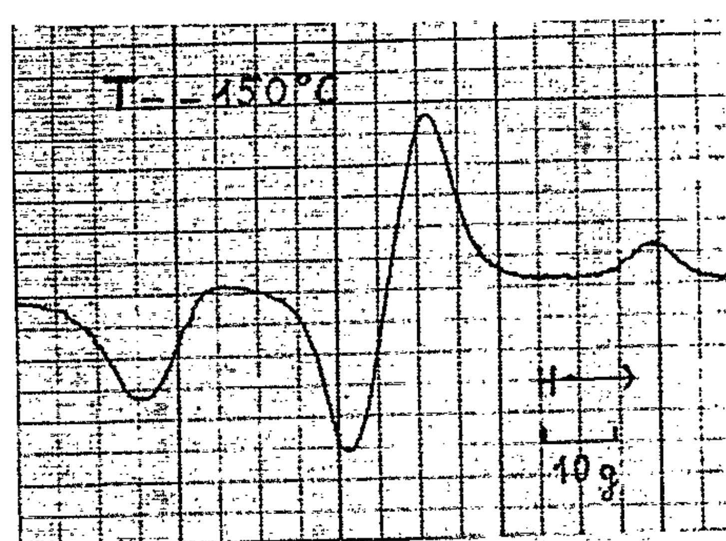
Le radical libre tanone [(1), (2)] (tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridone-4 oxyle-1) en solution a été étudié à l'aide d'un spectromètre classique pour résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) à température variable. Deux solvants ont été utilisés : isopropanol (point de fusion : — 90°C), benzène additionné de polystyrène (zone de ramollissement : — 35°C). Les spectres obtenus (*figure*) présentent tous une structure hyperfine due à l'interaction de l'électron célibataire avec le noyau d'azote ($I = 1$). Toutefois l'allure des spectres varie en fonction de la température, c'est-à-dire finalement en fonction du temps de corrélation de l'interaction électron-noyau d'azote.

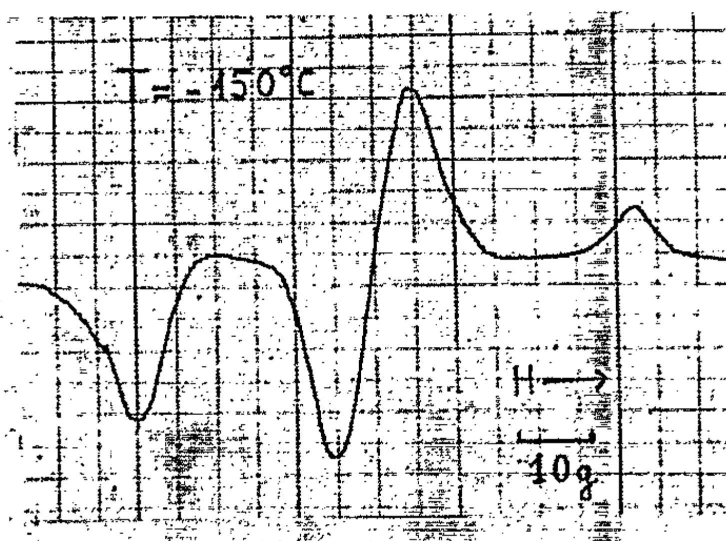
A basse température, les échantillons sont solides. Le spectre R. P. E. se compose d'une raie centrale et des enveloppes des raies $m_I = 1$ et $m_I = -1$ dues aux différentes cristallites orientées au hasard dans le champ magnétique. Soient $A_{\parallel}$ et $A_{\perp}$ (3) les composantes principales du tenseur hyperfin rapporté aux axes principaux du radical libre et $A = 1/3\ (A_{\parallel} + 2A_{\perp})$ et $b = 2/3\ (A_{\parallel} - A_{\perp})$.

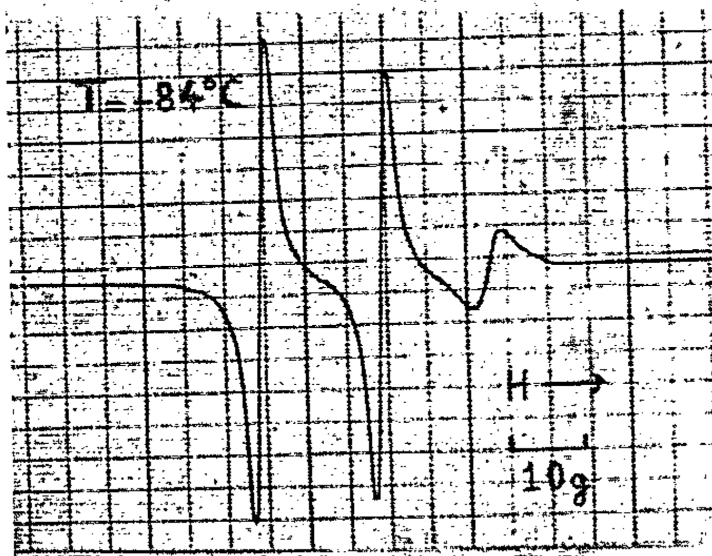
Les enveloppes s'étendent entre $-(A + b)$ et $-[A - (b/2)]$, d'une part et entre $(A + b)$ et $[A - (b/2)]$, d'autre part. Nous avons déterminé à partir des spectres la valeur $b = 20$ gauss et les composantes du tenseur d'interaction hyperfine sont $A_{\parallel} = 35$ gauss et $A_{\perp} = 5$ gauss.

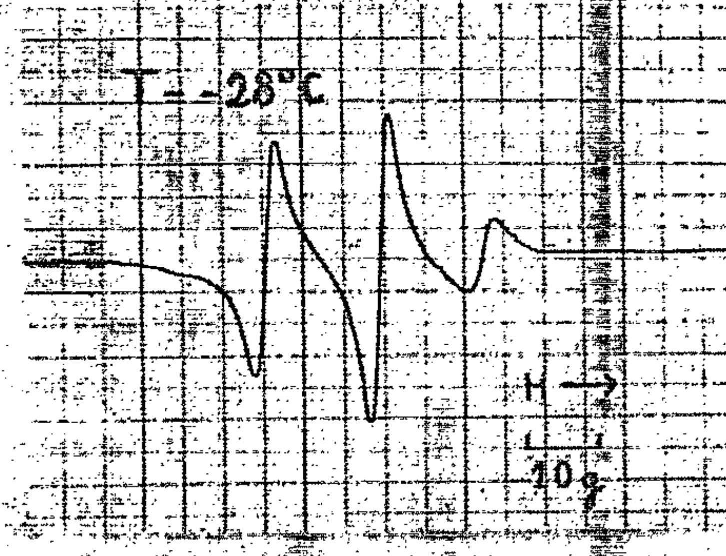
Au-dessus du point de fusion, on observe trois raies de résonance, les deux raies latérales étant distantes de A de la raie centrale. A température ambiante, les trois raies sont sensiblement égales; lorsque la température s'abaisse et que la viscosité augmente, on constate (voir *figure*) que l'intensité des troies raies change, les aires comprises sous chacune d'elles restant égales; les changements d'intensité sont donc dus aux variations des largeurs de raie pour chaque valeur du nombre quantique nucléaire. Mc Connell (4) et Kivelson (5) ont expliqué cette variation en admettant que les molécules du solvant forment un microcristal autour d'un radical, produisant une anisotropie du facteur g (valeurs principales : $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$). La largeur de raie ΔH_{m_I} de la raie m_I (en seconde^{-1}) s'écrit

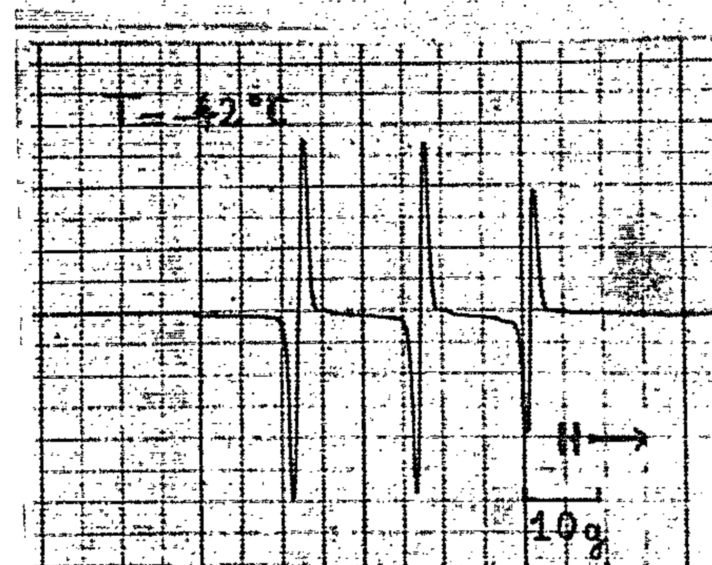
$$\Delta H_{m_I} = (a_1 + a_2 m_I + a_3 m_I^2),$$

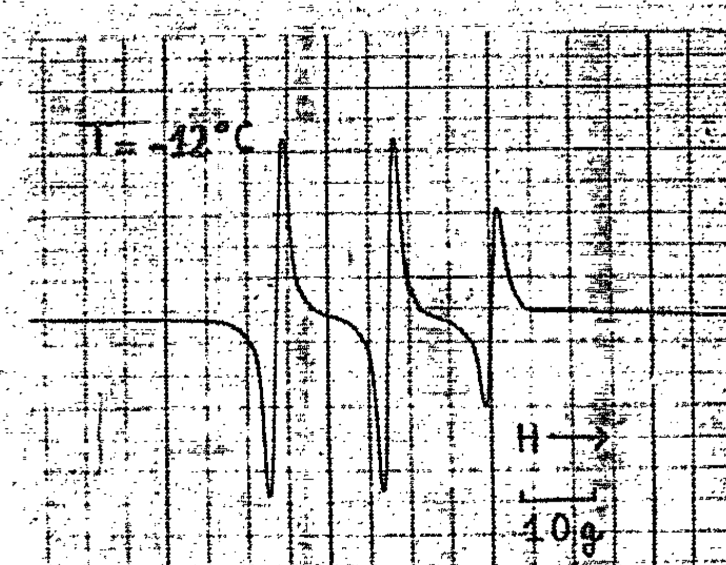


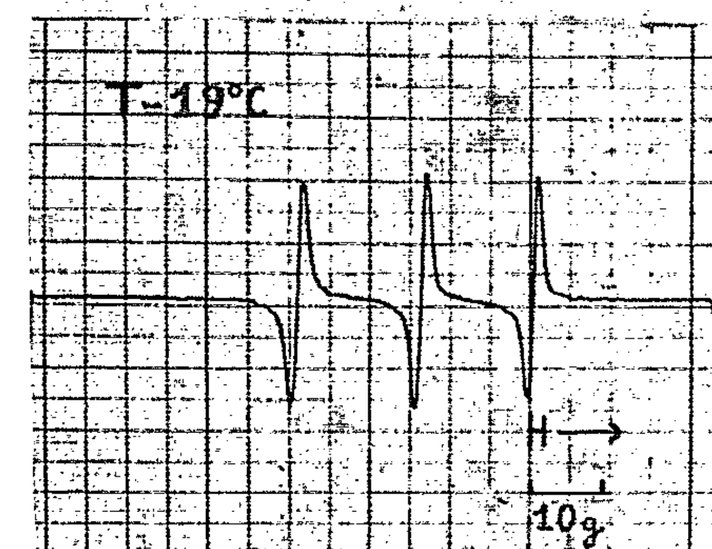


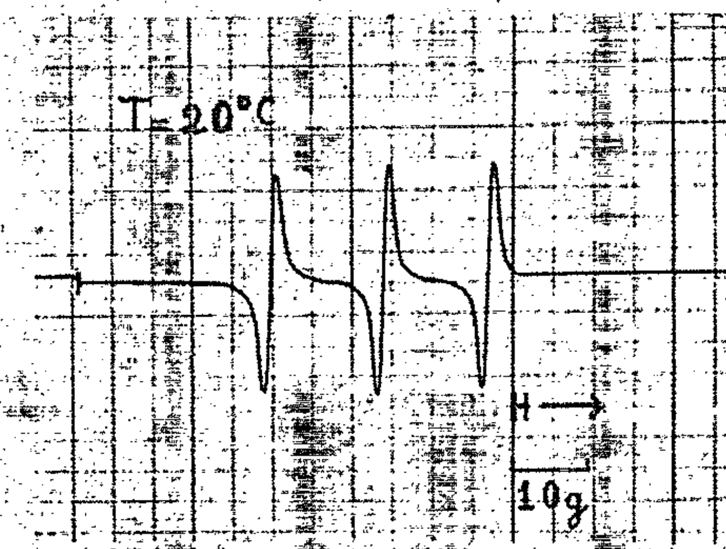












R + isopropanol R + C_6H_6 + polystyrène

avec

$$a_1 = \tau_c \left[\frac{4}{45} (\beta \hbar^{-1} \Delta g \mathrm{B}_0)^2 + \frac{3 b^2}{20} \right] + \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \left[\frac{1}{15} (\beta \hbar^{-1} \Delta g \mathrm{B}_0)^2 + \frac{7 b^2}{20} \right] + \mathrm{K},$$

$$a_2 = - \tau_c [b \beta \hbar^{-1} \Delta g \mathrm{B}_0] \left[\frac{4}{15} + \frac{1}{5 (1 + \omega_0^2 \tau_c^2)} \right],$$

$$a_3 = \tau_c \frac{b^2}{8} - \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \frac{b^2}{40},$$

$$\Delta g = (g_{\parallel} - g_{\perp}),$$

B_0 est le champ magnétique directeur, ω_0 la fréquence de fonctionnement du spectromètre; K est une constante tenant compte des mécanismes de relaxation ne dépendant pas de m_I, τ_c est le temps de corrélation de l'interaction hyperfine. β est le magnéton de Bohr et $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π.

Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

	a_1 (s^{-1}).	a_2 (s^{-1}).	a_3 (s^{-1}).	τ_c (s).	Δg.
			Isopropanol.		
-84°C.	$3,6.10^7$	$2 \quad .10^7$	$1,5 \quad .10^7$	$1,14.10^{-9}$	$8,5.10^{-3}$
-67°C.	1,9 »	0,86 »	0,71 »	0,55 »	7,7 »
-42°C.	1,8 »	0,22 »	0,28 »	0,25 »	5,2 »
	A = 15 gauss,	b = 20 gauss,	$\mathrm{K} = 1,4.10^7\ s^{-1}$.		
			Benzène + polystyrène.		
-28°C.	$3,7.10^7$	$1,5 \quad .10^7$	$1,7 \quad .10^7$	$1,4 \quad .10^{-9}$	$5,4.10^{-3}$
-20°C.	3,5 »	0,70 »	0,85 »	0,7 »	5,1 »
-12°C.	3,2 »	0,26 »	0,35 »	0,28 »	4,5 »
	A = 15 gauss,	b = 20 gauss,	$\mathrm{K} = 1,6.10^7\ s^{-1}$.		

On voit que l'anisotropie du facteur g est nettement plus petite pour les solutions dans le polystyrène que pour celles dans l'isopropanol. Ceci démontre expérimentalement que l'anisotropie du facteur g dépend du solvant ainsi que l'avait suggéré Mc Connell. Par ailleurs, dans les deux cas, l'anisotropie du facteur g diminue lorsque la température augmente. La constante K ne dépend pas sensiblement du solvant ainsi qu'on pouvait le prévoir.

Récemment, A. Rassat et ses collaborateurs ont étudié le spectre du radical tanone en fonction de l'intensité du champ magnétique directeur [6]. Ils ont interprété également leurs résultats expérimentaux par une anisotropie de g. Leurs résultats numériques sont en accord avec les nôtres.

Ce travail a été fait dans le cadre de la recherche coopérative sur programme du C. N. R. S. n° 82 et le tanone nous a été fourni par M. Rassat.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) R. Besson, H. Lemaire, A. Rassat, A. Salvi et P. Servoz Gavin, *Comptes rendus du XIIe Colloque Ampère*, Bordeaux, septembre 1963, p. 327.
(2) O. L. Lebedev et M. L. Knidekel, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 140, 1961, p. 1327.
(3) K. V. Sane et J. A. Weil, *Comptes rendus du XIe Colloque Ampère*, Eindhoven, juillet 1962, p. 431.
(4) H. Mc Connell, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 709.
(5) D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1095.
(6) A. Rassat, H. Lemaire et R. Brière, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, La Bouloie, Besançon, Doubs* et *Laboratoire de Résonance magnétique, Faculté des Sciences*, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Rôle de la catalyse acide dans la solvolyse du fluorure de benzyle dans l'acide formique.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann**, **Claude Beguin** et **Jean-Jacques Delpuech**, présentée par M. Paul Pascal.

Une technique cinétique par résonance magnétique nucléaire a été mise au point pour l'étude de la réactivité de dérivés fluorés. La formolyse du fluorure de benzyle ainsi étudiée montre une forte catalyse spécifique par les ions $HCOOH_2^+$.

La solvolyse des halogénures organiques (chlorures, bromures, iodures) et en particulier celle dans l'acide formique, a fait l'objet de nombreuses publications. Nous citerons seulement une étude très récente de l'un d'entre nous sur les halogénures aliphatiques primaires [(1), (2)]. On trouve également quelques travaux sur la formolyse du chlorure de benzyle [(3) à (5)]. La réaction est plus rapide qu'avec les chlorures aliphatiques, mais ne présente par ailleurs aucun caractère nettement différent. Les fluorures, au contraire, sont mal connus. Dans le cas de la formolyse, il n'existe qu'une seule étude relative à un fluorure complexe de type allylique (6).

Nous avons entrepris d'examiner la réactivité des fluorures, et nous avons choisi comme premier exemple le fluorure de benzyle.

1. *Méthode cinétique.* — Le dosage de l'ion F^- étant délicat et imprécis dans ce milieu, nous nous sommes adressés aux intensités des signaux du spectre R. M. N. des protons méthyléniques du réactif et du corps obtenu (appareil Varian A 60 équipé d'une sonde à température variable).

Le spectre R. M. N. de la solution de fluorure de benzyle dans le tétrachlorure de carbone présente, outre le signal correspondant aux protons aromatiques, un ensemble de deux pics *a* et *c*, caractérisant les protons méthyléniques ($\delta = 5{,}25.10^{-6}$ par rapport au T. M. S. et $J = 48$ Hz, valeur déjà connue en R. M. N. du fluor (7)).

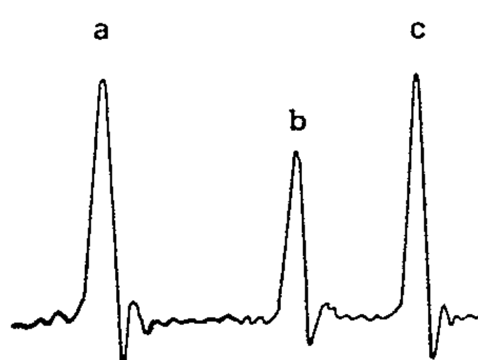


Fig. 1.

Nous l'avons confirmée dans les solutions fraîches dans l'acide formique. Un troisième pic *b* apparaît rapidement (*fig.* 1). Les intensités relatives de ces trois pics sont variables mais la somme de leurs intensités est

constante. A la fin de la réaction, seul b reste : ce sont les protons du groupe méthylène du formiate de benzyle, identifiés par ceux d'un échantillon authentique préparé par une méthode différente et mis en solution à la même concentration dans l'acide formique.

L'évolution de ces trois pics permet d'affirmer que la réaction de solvolyse conduisant au formiate de benzyle est une réaction totale et univoque.

Mesure du degré d'avancement de la réaction :

On mesure les hauteurs des paliers d'intégration (*fig.* 2) correspondants aux pics a, b, c. La nature de ces pics étant très voisine, la hauteur est proportionnelle à la concentration du produit correspondant dans le mélange ([8]). Le balayage de la région étudiée dure environ 10 s, on prend

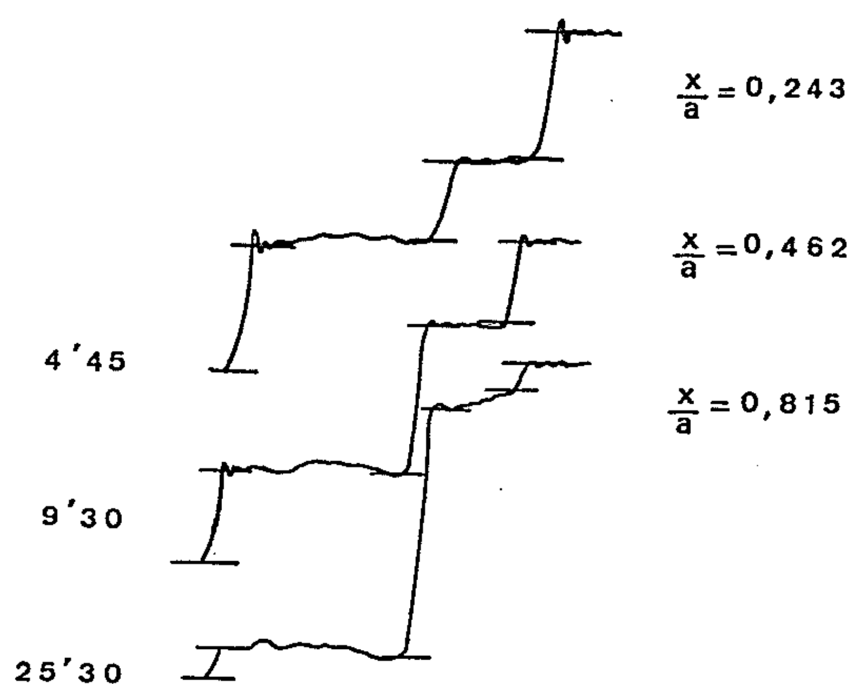


Fig. 2.

comme temps t du pointé le moment précis où l'on intègre le pic b. Le degré d'avancement ξ de la réaction vaut

$$\xi = \frac{\text{Hauteur du palier du pic } b}{\Sigma \text{ des hauteurs des trois paliers}} \quad (\textit{fig. } 2).$$

Cette méthode relative permet de supprimer les effets d'une instabilité électronique éventuelle de l'appareil.

2. *Essais préliminaires.* — La solvolyse a été réalisée dans l'acide formique contenant 0,20 % d'eau à température de 50° ± 0,5 pour une concentration en fluorure organique de 0,844 mole/l. La courbe $\xi = f(t)$ possède une allure fortement autocatalytique (courbe A de la figure). C'est à l'acide fluorhydrique libéré qu'on doit attribuer cet effet. La dissociation de HF, compliquée par les associations, est trop mal connue pour qu'on puisse donner à la courbe A une expression algébrique et essayer d'en tirer une constante de vitesse. La précision de nos mesures initiales ne permet pas davantage de déterminer la pente de la tangente à l'origine. On peut tout au plus en faire une évaluation grossière, qui indique comme

ordre de grandeur $10^{-5}s^{-1}$. Cette valeur est supérieure à la vitesse réelle de la solvolyse spontanée, puisque l'autoprotolyse de l'acide formique provoque une catalyse acide inévitable. Il est donc difficile de la confronter avec celle qu'à donnée la formolyse du chlorure de benzyle à 50°, à savoir $3.10^{-6}s^{-1}$ [(3) à (5)].

L'effet des additions d'eau, de base et d'acide au milieu est très différent de celui qu'on a observé avec les halogénures aliphatiques [(1), (2)]. Une faible quantité d'eau n'accélère pas, mais ralentit la réaction. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ (75 mn dans l'acide formique pur à 50°) passe à 90 mn

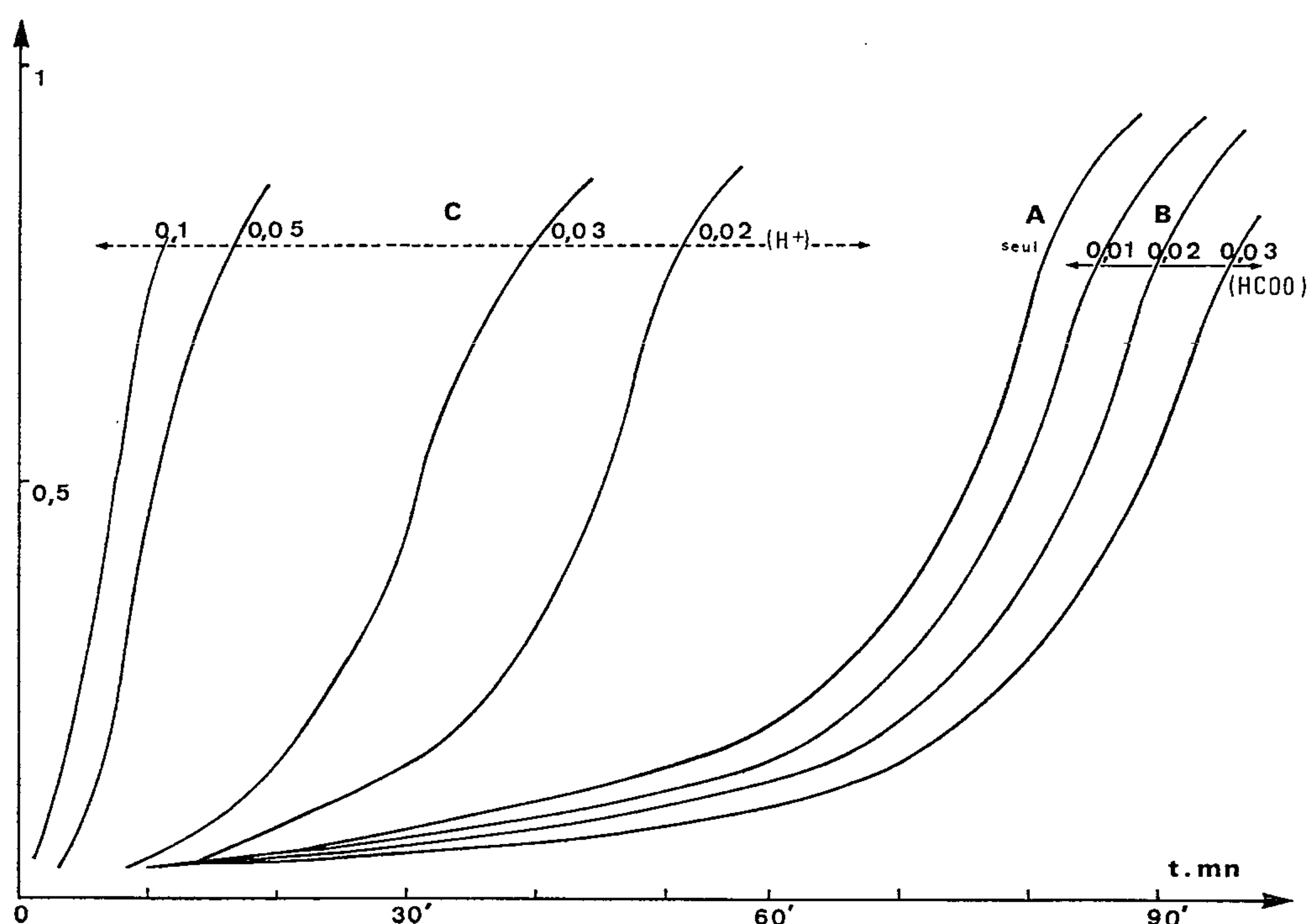


Fig. 3.

pour 1,5 mole/l d'eau. L'addition d'une base forte (formiate de sodium), qui accélère faiblement la réaction avec les bromures, la ralentit de façon importante (courbes B de la figure 3). Pour 0,1 mole/l de formiate, $t_{1/2}$ passe à 3 h.

Au contraire, les acides minéraux, sans effet avec les bromures, accélèrent la réaction considérablement (courbes C de la figure 3). Avec l'acide perchlorique $t_{1/2}$ passe à 7 mn pour 0,1 mole/l. L'allure autocatalytique, bien qu'atténuée, subsiste.

3. *Réalisation d'une réaction du premier ordre.* — Afin de pouvoir déterminer une constante de vitesse, nous avons utilisé des mélanges tampon. L'acide picrique, à la concentration de 0,25 mole/l et neutralisé à moitié par le formiate de potassium, nous a effectivement fourni une courbe

régulière du premier ordre, donnant une constante pratiquement invariable jusqu'à un taux de réaction de 80 %. On a $k = 5,76.10^{-5}s^{-1}$ avec une précision de ± 3 %.

Un acide plus fort devait encore augmenter la vitesse. Effectivement, un mélange équimoléculaire de HCl, KCl conduit à $1,73.10^{-3}s^{-1}$. Pour préciser la nature de la catalyse, nous avons fait varier la quantité du mélange tampon entre 0,081 et 0,325 mole (HCl + KCl) par litre. Les valeurs de k sont restées constantes à ± 3 %, ce qui est dans les limites de l'erreur sur chaque mesure. Ceci permet d'affirmer que la catalyse est spécifique et due aux cations $HCOOH_2^+$. L'ensemble de nos observations montre que la contribution des autres espèces acides, telles que HCl, HF, H_3O^+ est négligeable.

4. *Conclusion.* — La formolyse du fluorure de benzyle est très sensible à la catalyse acide spécifique et se distingue de celle des autres halogénures, aliphatiques ou benzyliques. Ce phénomène avait été signalé antérieurement dans l'exemple d'un fluorure complexe de type allylique (6). Ainsi les fluorures, différents des bromures, rappellent par cet effet les esters carboxyliques, où la catalyse acide est classique. Dans l'acide formique faiblement aqueux, en particulier, nous avons examiné récemment (9) ces effets catalytiques.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

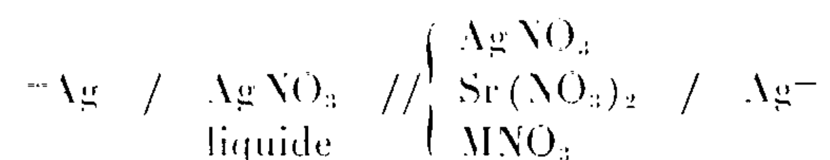
(1) J. J. Delpuech, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2426 et 256, 1963, p. 934.
(2) J. J. Delpuech, *Thèse*, Paris, 1965.
(3) A. G. Evans et S. D. Hamann, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 25.
(4) L. Wilputt, Steinert et P. J. C. Fierens, *Bull. Soc. chim. Belge*, 65, 1956, p. 719.
(5) M. J. S. Dewar et R. J. Sampson, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2946.
(6) T. J. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2236.
(7) N. Muller et D. T. Carr, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 112.
(8) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution N. M. R.*, Mc Graw Hill Book Company, 1959, p. 458.
(9) A. Kirrmann, J. J. Delpuech et C. Beguin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1073.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des mélanges nitrate d'argent-nitrate de strontium-nitrate alcalin, à l'état fondu, par des mesures de forces électromotrices.* Note (*) de M. **Jacky Guion**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des mesures de forces électromotrices sur des cellules de concentration avec transfert, montrent que les solutions nitrate d'argent-nitrate de strontium-nitrate alcalin, ont un comportement de solutions régulières, dans une zone de concentration faible en nitrate de strontium. Nous donnons à partir d'un modèle structural pour le pseudo-réseau liquide, et de nos résultats, quelques prévisions théoriques relatives aux enthalpies partielles molaires d'excès des constituants du mélange.

Nous déterminons les facteurs d'activité du nitrate d'argent par des mesures de f. é. m. sur des cellules du type



M désignant Li ou Na.

Nous opérons dans le domaine de température 280-400°C. La cellule de mesure, les conditions opératoires, les précautions relatives à la préparation d'un essai ont été décrites précédemment (1).

Nous donnons dans le tableau I, les résultats relatifs au système nitrate d'argent-nitrate de strontium-nitrate de sodium. Ceux relatifs au nitrate de lithium ayant déjà été publiés (2). Pour les solutions étudiées, nous avons considéré deux définitions de l'état idéal, suivant Temkin (3) et Forland (4). Nos résultats expérimentaux sont rassemblés sur la figure, $E = f(t)$, pour des valeurs différentes de n_{Ag^+}. La pente des droites est égale à celle qu'on devrait observer si les solutions étaient idéales. Donc l'entropie de mélange de ces solutions est idéale et les valeurs de E^E correspondantes sont indépendantes de la température. L'entropie partielle molaire d'excès du nitrate d'argent étant nulle, on peut écrire

$$E^E . F = h^E_{AgNO_3}.$$

En l'absence de données calorimétriques sur ces mélanges, nous pouvons seulement conclure au caractère régulier de ces solutions, au sens de Hildebrand (5). Le tableau I résume, pour trois températures les principaux résultats.

Nous avons observé, comme dans l'étude relative au nitrate de lithium (2), une séparation de phases dans le liquide à partir d'une valeur caractéristique du rapport $n_{Ag^+}/n_{Sr^{2+}}$. Le rapport

$$W = \frac{E^E . F}{1 - X_{Ag^+}}$$

est égal à 930 cal/mole, avec une précision de l'ordre de 5 %.

TABLEAU I.

n_{Ag^+}.	$n_{Sr^{2+}}$.	X_{Ag^+}.	$E_{idéal}$.	$E^{E}.F.$	X'_{Ag^+}.	$E'_{idéal}$.	$E'^{E}.F.$
0,05	0,05	0,05	–	–	0,047 62	–	–
–	374°C		166,8	793	–	169,4	853
–	330 »		155,7	798	–	158,1	853
–	308 »		150	800	–	152,4	856
0,05	0,10	0,05	–	–	0,045 45 45	–	–
–	374°C		166,8	816	–	171,9	934
–	330 »		155,7	823	–	160,5	934
–	308 »		150	823	–	154,5	929
0,05	0,2	0,05	–	–	0,041 666	–	–
–	374°C		166,8	886	–	176,8	1116
–	330 »		155,7	890	–	165	1105
–	308 »		150	890	–	158,9	1095
0,1	0,1	0,1	–	–	0,090 909	132,9	–
–	374°C		128,2	743	–	–	851
–	330 »		119,6	740	–	124,5	853
–	308 »		115,3	738	–	120,1	849
0,1	0,05	0,1	–	–	0,095 238	–	–
–	374°C		128,2	632	–	130,4	683
–	330 »		119,6	632	–	122	687
–	308 »		115,3	630	–	117,7	685
0,2	0,05	0,2	–	–	0,190 476	–	–
–	374°C		89,6	567	–	92,4	632
–	330 »		83,6	567	–	86,3	630
–	308 »		80,6	570	–	83,3	630
0,2	0,1	0,2	–	–	0,181 818	–	–
–	374°C		89,6	611	–	95	736
–	330 »		83,6	613	–	88,5	726
–	308 »		80,6	613	–	85,4	724
0,3	0,05	0,03	–	–	0,285 714	–	–
–	374°C		67,0	445	–	69,7	523
–	330 »		62,55	445	–	65	500
–	308 »		60,3	443	–	62,7	500
0,3	0,1	0,3	–	–	0,272 727	–	–
–	374°C		67	481	–	72,3	604
–	330 »		62,55	480	–	67,5	593
–	308 »		60,3	480	–	64,9	583

Plusieurs modèles structuraux ont été proposés pour décrire les propriétés thermodynamique des solutions de sels fondus, du type AX-BX, à partir de la théorie quasi-chimique de Guggenheim [(6), (7), (8)]. Forland (8), a étendu cette théorie aux solutions de sels fondus du type AX_2-BX; AX-BX-CX; AX_2-BX-CX. Dans cette théorie, on suppose que l'enthalpie d'excès du mélange est égale à la différence entre l'énergie totale de

répulsion des cations les plus proches dans le pseudo-réseau liquide de la solution, et la somme des énergies de répulsion des cations les plus proches dans celui de chacun des composants purs respectivement

$$(\mathrm{I}) \qquad \Delta H^E = \frac{1}{2n_A + n_B + n_C}(2n_A n_B . b'_{AB} + 2n_A n_C . b'_{AC} + n_B n_C . b'_{BC}),$$

les coefficients b'^X, étant reliés d'une manière simple aux énergies de répulsion des paires A^+-A^-, B^+-B^-, C^+-C^-. On obtiendra les enthalpies partielles molaires d'excès, en différenciant l'équation (I), et si l'on utilise les fractions ioniques X'_{A^+}, X'_{B^+}, X'_{C^+}, on aboutit à l'expression (II) pour le nitrate d'argent :

$$(\mathrm{II}) \qquad h^E_{AgNO_3} = X'^2_{Sr^{2+}} . b'_{Sr^{2+}-Ag^+} + X'^2_{M^+} . b'_{M^+-Ag^+} + X'_{Sr^{2+}} . X'_{M^+} [b'_{Sr^{2+}-Ag^+} - b'_{M^+-Ag^+} + b'_{Sr^{2+}-M^+}].$$

Plusieurs auteurs ont donné des expressions théoriques ou semi-empiriques des coefficients b' en fonction de paramètres simples directement reliés aux dimensions des ions [(9), (10), (11), (6)]. Malheureusement tous les calculs qu'on peut envisager sont très influencés par l'incertitude avec laquelle on connaît ces dimensions, surtout à haute température. D'après (II), si l'on a $X_{Sr^{2+}} = 0$, on retrouve bien

$$h^{E}_{AgNO_3} = X'^{2}_{M^+} . b'_{M^+-Ag^+}, \tag{III}$$

expression vérifiée dans l'étude des systèmes $AgNO_3$-$LiNO_3$; $AgNO_3$-$NaNO_3$ [(1), (12)].

A partir de nos résultats, nous avons 14 équations qui donnent les valeurs moyennes :

$$b'_{Sr^{2+}-Ag^-} = 2\,430 \text{ cal/mole},$$
$$b'_{Li^+-Ag^+} = 850 \quad »$$
$$b'_{Na^+-Ag^+} = 840 \quad »$$
$$b_{Sr^{2+}-Li^+} = -1\,200 \quad »$$
$$b'_{Sr^{2+}-Na^+} = -640 \quad »$$

Ces valeurs sont données à 5 % près, ce qui est malgré tout remarquable, étant donné les approximations relatives au modèle de représentation des mélanges étudiés. Ces résultats devraient déjà permettre une confrontation utile entre les différentes expressions théoriques mentionnées précédemment.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) J. Guion, *Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences de Strasbourg, 1964.
(2) J. Guion, Publication en cours, 1965.
(3) Temkin, *Acta Phys. Chem.*, 20, 1945, p. 411-420.
(4) Forland, *Fused Salts*, B. R. Sundheim, édit., New-York, 1964.
(5) Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 66.
(6) M. Blander, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 697.
(7) O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1937.
(8) T. Forland, *Norges Tekniske Vitenskpsacadémie*, séries 2, n° 4, 1957.
(9) C. G. M. Dijkhuis, *Thèse de Doctorat*, Université d'Amsterdam, 1964.
(10) Kleppa et L. S. Hersch, *Disc. Faraday Soc.*, 36, 1962, p. 144.
(11) H. Reiss, J. L. Katz et O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 144.
(12) M. Bakes, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Strasbourg, 1965.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, Esplanade, Strasbourg, Bas-Rhin.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude des courbes obtenues lors du dosage par ampérométrie à deux électrodes polarisées. Cas où le transfert de charge impose sa cinétique.* Note (*) de M. **Jean Royon**, présentée par M. Georges Champetier.

Analyse des courbes de titrage dans le cas où l'on dose une forme oxydée ou réduite d'un système réversible par une forme réduite ou oxydée d'un système irréversible, le point équivalent étant détecté par la méthode du « Dead stop end point », lorsque les conditions expérimentales permettent de considérer que la cinétique électrochimique aux électrodes est imposée par le transfert de charge.

L'indication de fin de dosage par oxydation ou réduction d'une forme réduite ou oxydée détectée par ampérométrie à deux électrodes polarisées repose sur le principe suivant : on impose une tension constante entre deux électrodes inattaquables et au cours des ajouts de réactifs, on suit la variation de courant correspondante. Le point équivalent de la réaction de titrage est obtenu par l'intersection de deux branches de courbes : $I = f$ (réactif).

Si la tension aux bornes est maintenue constante entre les deux électrodes inattaquables plongeant dans la cellule de réaction, les positions des électrodes étant rigoureusement définies, si l'on appelle V la tension appliquée (toujours très faible de l'ordre de quelques millivolts : $0 < V < 100$ mV).

On peut écrire

$$V = E_a + RI - E_c,$$

où E_a représente le potentiel de l'anode; E_c le potentiel de la cathode et RI la chute ohmique dans la solution.

Or, la présence d'un électrolyte support permet d'éliminer la chute ohmique.

On peut donc écrire

$$V = E_a - E_c.$$

Mais, pour des électrodes identiques, en appelant η_a la surtension anodique; η_c la surtension cathodique et E_0 le potentiel d'équilibre dans la solution, il vient

$$V = E_0 + \eta_a - E_0 - \eta_c = \eta_a - \eta_c.$$

Dans le cas de systèmes réversibles pour un courant donné correspondant à de faibles surtensions, on peut alors écrire

$$\eta_a = -\eta_c = \eta, \qquad V = 2\eta.$$

Par conséquent, le fait de maintenir une tension constante entre les électrodes revient à travailler à surtension constante.

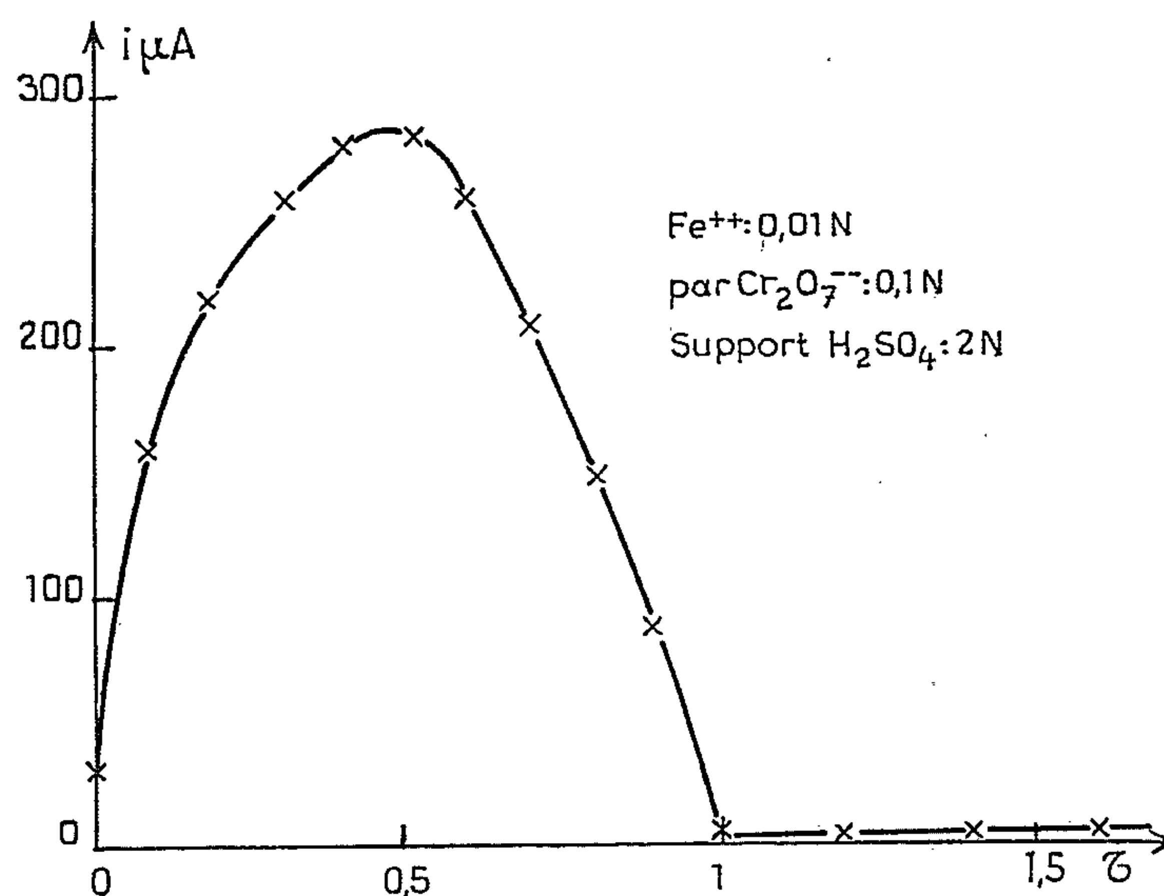
Dans ces conditions, si le transfert est seul responsable de la cinétique de réaction aux électrodes, on peut alors écrire (1) :

$$I = I_0\left[e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}} - e^{(1-\alpha)\frac{F\eta}{RT}}\right],$$

I_0 étant le courant d'échange,

$$I_0 = kC_{OX}^{\alpha}C_{red}^{(1-\alpha)},$$

où α représente le coefficient de transfert, R, F, T ayant leurs significations habituelles, C_{OX} et C_{red} étant les concentrations des formes oxydées et réduites.



On voit donc que si la surtension aux électrodes est maintenue constante, on peut écrire que le courant mesuré est égal à

$$I = KC_{OX}^{\alpha}C_{red}^{(1-\alpha)}, \quad \text{où} \quad K = k\left[e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}}\right].$$

Si partant d'une forme réduite d'un système réversible qu'on veut doser par la forme oxydée d'un système irréversible, on a initialement

$$C_{OX} = 0, \quad C_{red} = C_0 \quad \text{et} \quad I = 0,$$

lorsque toute la forme réduite a été oxydée, c'est-à-dire au point équivalent du dosage, on a

$$C_{OX} = C_0, \quad C_{red} = 0 \quad \text{et} \quad I = 0.$$

Si l'on désigne par τ le degré d'avancement de la réaction d'oxydation, $0 \leqq \tau \leqq 1$, $\tau = 1$ au point équivalent.

On peut alors écrire

$$C_{OX} = C_0\tau, \quad C_{red} = C_0(1-\tau).$$

On peut donc écrire

$$I = K (C_0 \tau)^{\alpha} [C_0 (1 - \tau)]^{(1-\alpha)}.$$

On voit alors que I est fonction de τ,

$$I = K C_0^{\alpha} C_0^{(1-\alpha)} \tau^{\alpha} (1 - \tau)^{(1-\alpha)} = K C_0 \tau^{\alpha} (1 - \tau)^{(1-\alpha)}.$$

Si l'on étudie la dérivée de la fonction $I = f(\tau)$, on obtient

$$\frac{dI}{d\tau} = K C_0 [\alpha \tau^{(\alpha-1)} (1 - \tau)^{(1-\alpha)} - (1 - \alpha) \tau^{\alpha} (1 - \tau)^{(-\alpha)}.$$

Les termes entre parenthèses s'annulent pour

$$\alpha (1 - \tau)^{(1-\alpha)} \tau^{(\alpha-1)} = (1 - \alpha) \tau^{\alpha} (1 - \tau)^{-\alpha},$$

c'est-à-dire pour

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{\tau}{1 - \tau}.$$

Soit $\tau = \alpha$.

On voit donc que la courbe représentant les variations de courant en fonction du degré d'avancement de la réaction présentera un extrêmum pour $\tau = \alpha$ et la courbe $I = f(\tau)$ aura donc la forme ci-contre.

Cette forme est retrouvée dans la pratique lors du dosage du Fe^{++} 10^{-3} M en milieu sulfurique M par le bichromate de potassium avec une tension aux bornes < 100 mV, ce qui correspond à une surtension aux électrodes < 50 mV. Pour ces valeurs, la réversibilité est bonne ([2]), et l'on obtient $\tau_{Max} = 0,5$ qui concorde avec la valeur de α trouvée par E. Levartowicz ([2]).

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) Berzins et Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6448.

([2]) Levartowicz, *Thèse*, Paris, 1952.

(*Laboratoire d'Électrochimie, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude électrochimique de l'acide silico-12 tungstique.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle** et M. **Pierre Vennereau**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrochimique de l'anion silico-12 tungstique en milieux HCl, H_2SO_4, Na_2SO_4 s'effectue en plusieurs étapes successives. La réaction électrochimique globale, pour chacune des deux premières étapes, correspond à l'échange réversible d'un électron. Les courbes I/V, obtenues en régime stationnaire, font apparaître des mécanismes différents pour l'oxydation et la réduction des formes successives des anions.

Il a été signalé par P. Souchay [(1), (2)] que la réduction de l'acide silico-12 tungstique dans divers électrolytes supports, tamponnés à différents pH par des solutions d'acide acétique-acétate de sodium, donne lieu à des polarogrammes anormaux. Les maximums observés disparaissent quand la concentration diminue, la forme des polarogrammes dépend du pH et des concentrations.

Nous avons étudié le comportement électrochimique de l'anion silico-12-tungstique et de ses deux premières formes réduites en fonction de leurs concentrations relatives et du potentiel, dans différents électrolytes-supports, en relevant les courbes tension-courant, courant-temps et électrocapillaires. La réduction, puis la réoxydation de ces anions a été suivie par la méthode de E. Lewartowicz (3), c'est-à-dire par le tracé des courbes :

$$\frac{\gamma V F^2}{RT}\,\frac{dE}{dQ} = f(E)$$

qui sont caractéristiques du nombre n d'électrons échangés dans une réaction du type $Ox + ne \rightleftharpoons Red$;

γ, concentration totale du système en espèces actives, soit $\gamma = (Ox) + (Red)$;
V, volume de la solution électrolysée;
dQ, quantité de courant correspondant à une variation dE du potentiel d'équilibre E.

De plus, le minimum de ces courbes correspond aux potentiels normaux des réactions considérées.

Les expériences ont été effectuées à 25°C en atmosphère d'azote. L'électrode au calomel saturé a été utilisée comme électrode de référence, le potentiel des électrodes de travail, en mercure (nappe pour l'électrolyse, gouttes pour les courbes courant-tension) étant contrôlé par un potentiostat. L'électrode auxiliaire de platine, pour l'électrolyse, était placée dans un compartiment séparé. La nappe de mercure servait d'électrode auxiliaire pour le relevé des courbes tension-courant.

Les courbes tension-courant, obtenues à partir de la forme la plus oxydée, montrent l'existence de trois étapes de réduction successives

dans le domaine de potentiel —100 à —700 mV/ECS. Des pics importants (*fig.* 1 A) apparaissent en milieu HCl, 0,3 M ou H_2SO_4, 0,5 M, accompagnés de déformations importantes des courbes I/t pendant la durée de chaque goutte de l'électrode de mercure. Ces pics disparaissent quand le pH augmente (*fig.* 2), mais des déformations atténuées des courbes I/t persistent.

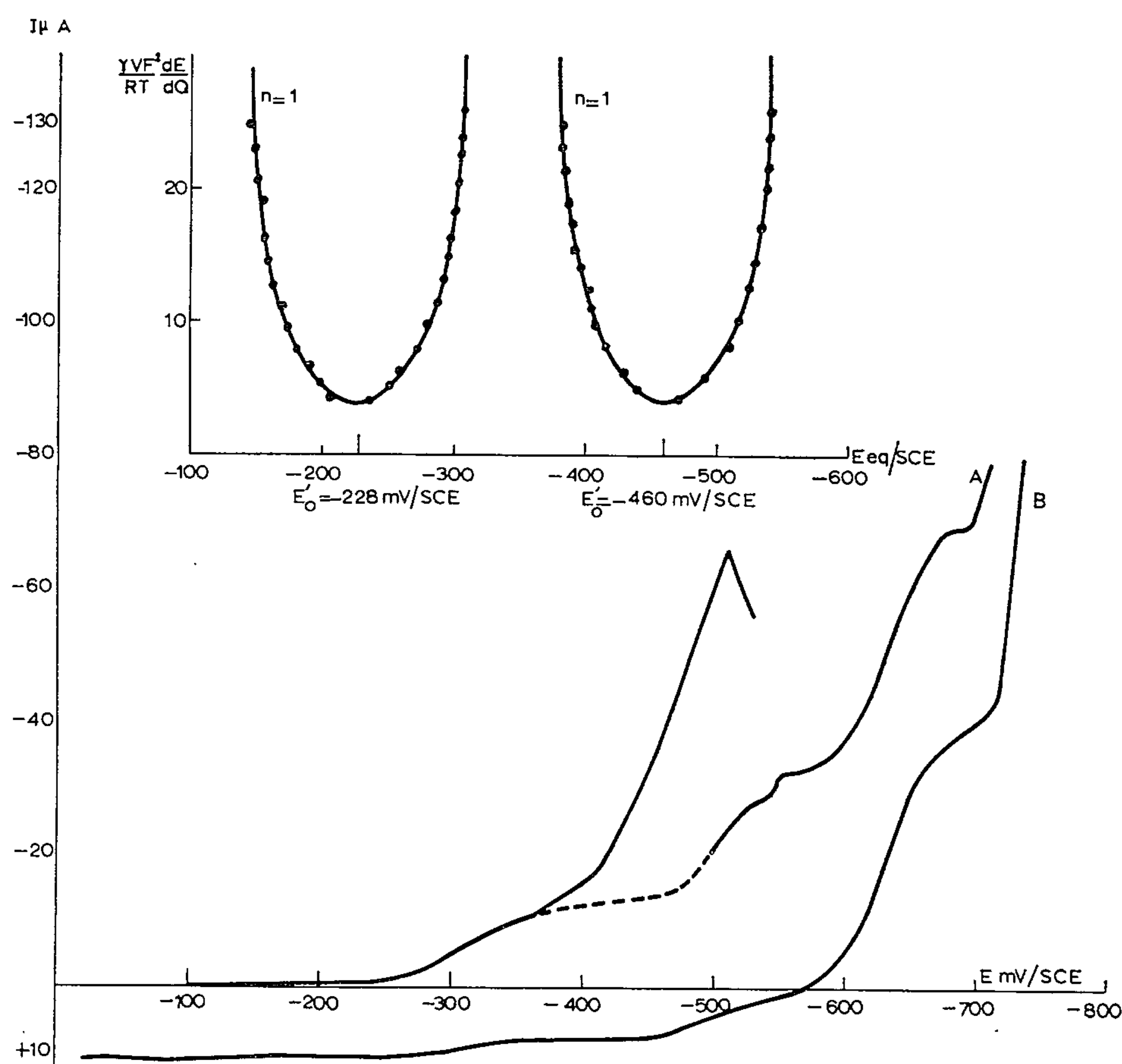


Fig. 1. — Courbes d'oxydo-réduction $(\gamma VF^2/RT)(dE/dQ) = f(E)$ de l'acide silico-12 tungstique 5.10^{-3} M avec HCl 0,3 M comme électrolyte support. Courbes I/V pour les mêmes solutions : A, avant réduction électrochimique; B, après réduction électrochimique totale des deux premiers atomes de tungstène.
N. B. — En milieu H_2SO_4 0,5 M, nous avons obtenu les valeurs suivantes pour E'_0 :
1° Réaction E'_0 = — 230 mV/scE;
2° Réaction E'_0 = — 458 mV/scE.
Les courbes I/V présentent les mêmes anomalies qu'en milieu chlorhydrique.

Les courbes $(\gamma VF^2/RT)(dE/dQ)$ en fonction de E (*fig.* 1 et 2) ont été parcourues dans les deux sens : passage de la forme la plus oxydée à la plus réduite et inversement. Elles se superposent parfaitement pour les deux premières étapes; la réduction et la réoxydation correspondent à l'échange d'un électron chacune, comme P. Souchay [(1), (2)] l'avait observé dans d'autres milieux par d'autres méthodes. Ces courbes mettent en

évidence l'égalité des coefficients d'activité des différentes formes de l'anion étudié. Les anions $[SiW_{12}O_{40})^{4-}$ n'étant pas associés entre eux ([4]), on peut en déduire qu'il en est de même des deux premières formes réduites. La coloration bleu intense des solutions, après la première et la deuxième étapes de réduction, montre que cette réduction s'est effectuée sur deux atomes de tungstène successivement.

La troisième étape de réduction, aux potentiels les plus négatifs, ne donne pas un état stable des anions dans le milieu considéré.

D'autre part ([5]), nous avons mesuré par une méthode optique les coefficients de diffusion de l'ion $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ dans les mêmes milieux.

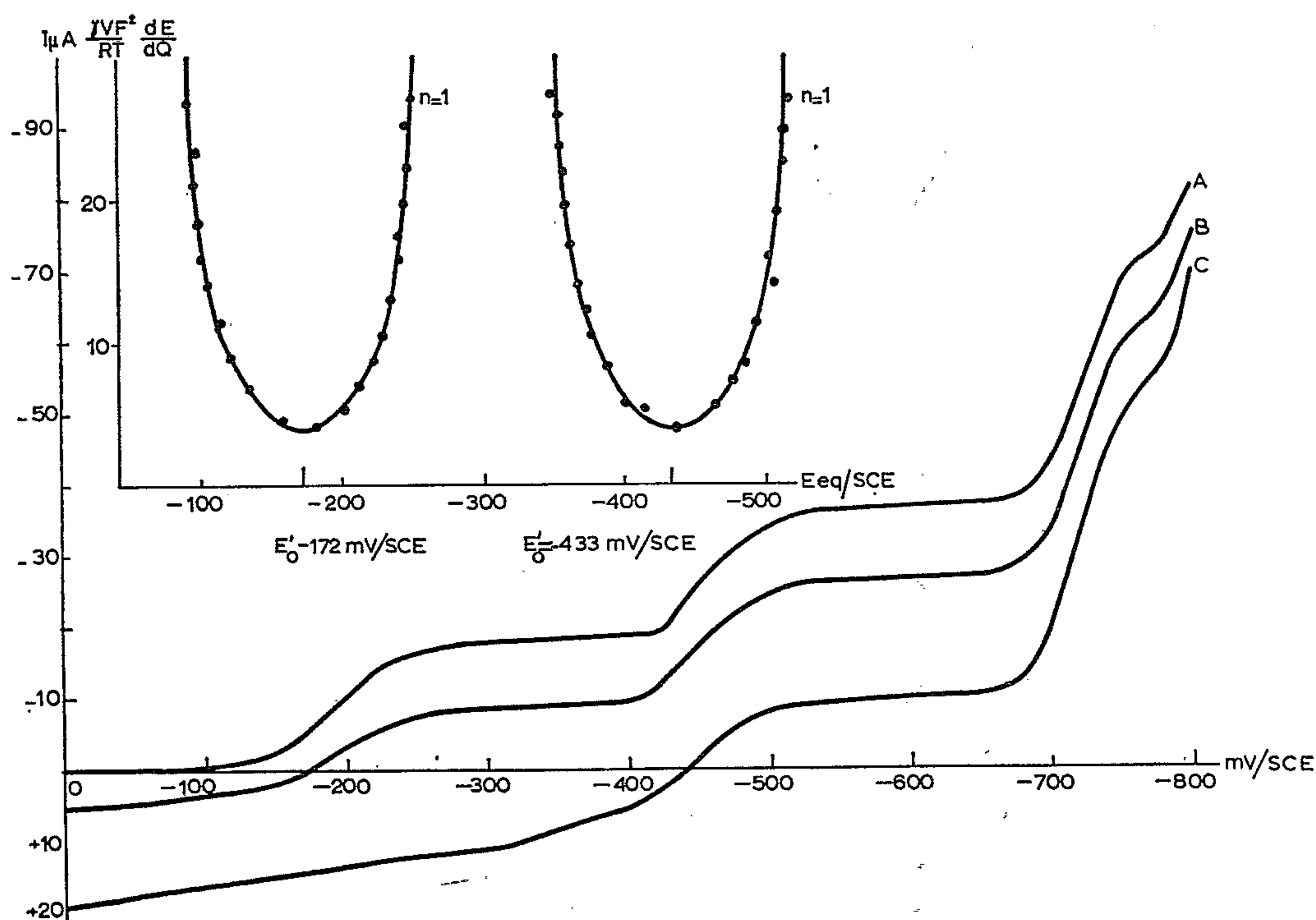


Fig. 2. — Courbes d'oxydo-réduction $(\gamma VF^2/RT)(dE/dQ) = f(E)$ de l'acide silico-12 tungstique 5.10^{-3} M avec Na_2SO_4 0,45 M, H_2SO_4 0,05 M comme électrolyte support.
Courbes I/V pour la même solution : A, avant réduction; B, après réduction donnant un potentiel d'équilibre égal au E'_0 de la première réaction, C, après réduction donnant un potentiel d'équilibre égal au E'_0 de la deuxième réaction.

Les équations du type Ilkovic appliquées aux courants limites cathodiques des courbes I/V de la figure 2, conduisent à des valeurs des coefficients de diffusion en accord avec celles précédemment mesurées $D = 4,2.10^{-6}\,cm^2.s^{-1}$ pour tous les anions considérés. La dissymétrie observée pour les courbes de réduction et d'oxydation (*fig.* 2 B et 2 C) suggère un mécanisme complexe pour la réaction. Les déformations des courbes I/*t* conduisent à envisager une influence de la double couche

électrochimique sur les mécanismes des réactions, influence qui, peut-être, pourrait être rattachée aux déplacements des maximums électro-capillaires (temps de goutte en fonction du potentiel) que nous avons observés en fonction des concentrations, bien qu'il ne s'agisse pas de points de charge nulle.

(*) Séance du 27 octobre 1965.
(1) P. SOUCHAY, *Ann. Chim.*, 19, 1944, p. 102.
(2) P. SOUCHAY, Communication privée.
(3) E. LEWARTOWICZ, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 267.
(4) H. A. LÉVY, P. A. AGRON et M. D. DANFORD, *J. Chem. Phys.*, 30, nº 6, 1958, p. 1486.
(5) A. M. BATICLE et P. VENNEREAU, Communication à la 16e Réunion du C.I.T.C.E., Budapest, septembre 1965.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution de l'analyse thermodilatométrique et de l'analyse thermomagnétique à l'établissement du diagramme de transformation des alliages fer-aluminium de part et d'autre de la composition remarquable* Fe_3Al. Note (*) de M. **Lucien Rimlinger**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse thermodilatométrique en température lentement croissante permet de retrouver certaines courbes d'équilibre que nous avions déjà déterminées par diffraction des rayons X sur alliages trempés ([1]). D'autre part, les points de Curie dépendent de la composition dans les domaines monophasés et sont indépendants de la composition dans les domaines biphasés ([2]).

Les alliages que nous avons utilisés sont les mêmes que ceux qui nous ont permis d'établir le diagramme de transformation par la méthode radiocristallographique [([1]), ([2])]. Ils étaient préparés sous vide soit au four à induction, soit au four à arc, à partir de fer électrolytique à 99,94 % et d'aluminium biraffiné à 99,9928 %.

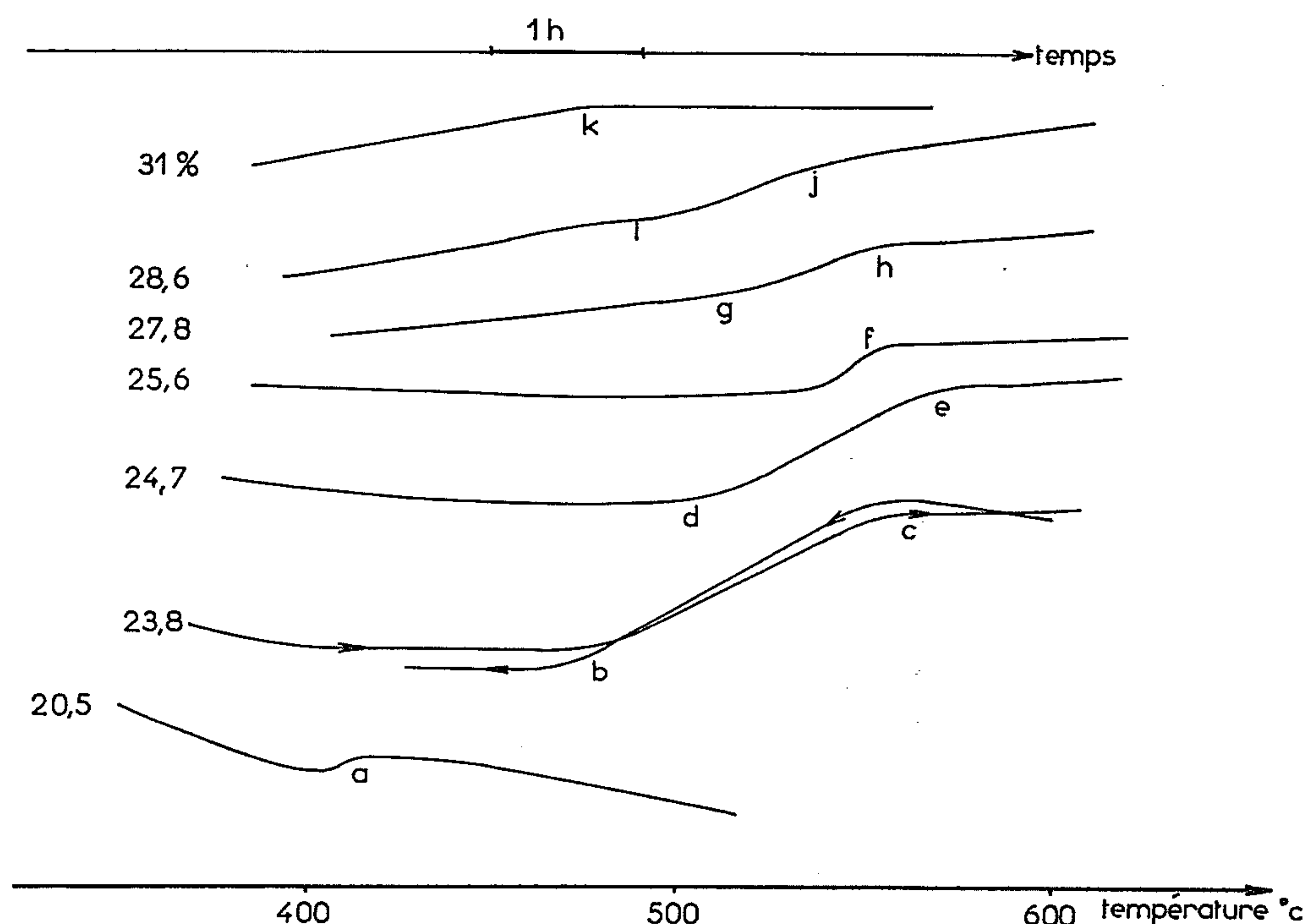


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermodilatométrique obtenues au microdilatomètre Chévenard, en température lentement croissante, sur sept alliages de teneur atomique en aluminium comprise entre 20 et 31 %; sensibilité en longueurs : × 1200; vitesse de chauffage ou de refroidissement : 40°C/h.

Les courbes d'analyse thermodilatométrique (*fig.* 1) ont été tracées à l'aide du microdilatomètre absolu de Chévenard (sensibilité : × 1200) à des vitesses de chauffage ou de refroidissement constantes de 40°C/h. La loi de chauffage est enregistrée simultanément grâce à un échantillon témoin. Nous avons vérifié qu'on atteint pratiquement l'équilibre dans ces

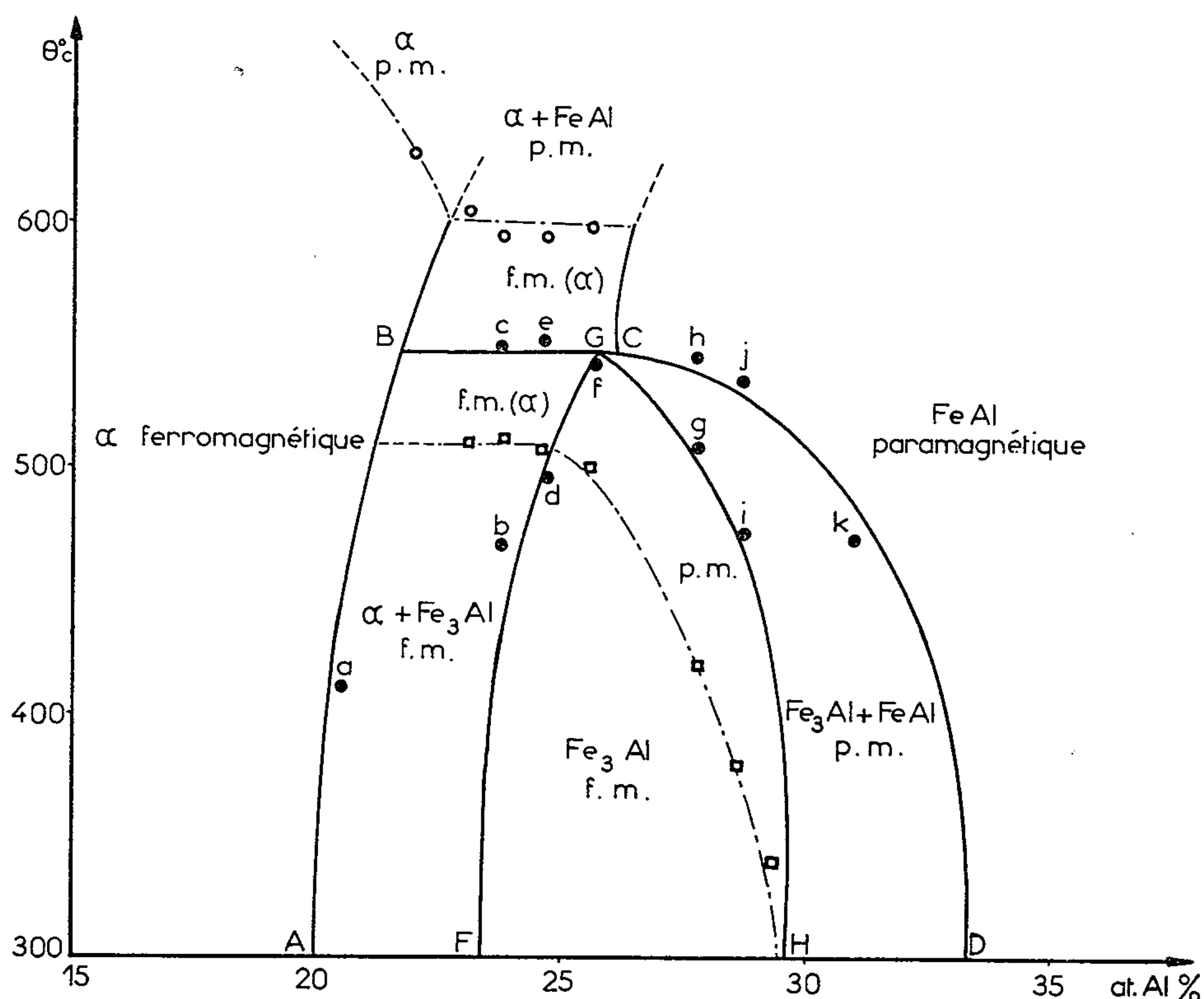


Fig. 2. — Diagramme d'équilibre de l'alliage binaire Fe-Al au voisinage de la composition remarquable Fe_3Al :
— les points ● ont été déterminés par analyse thermodilatométrique;
— les points ○ sont les points de Curie de la phase alpha désordonnée;
— les points □ sont les points de Curie de la phase ordonnée Fe_3Al.
f. m., ferromagnétique; p. m., paramagnétique.

conditions en effectuant des maintiens isothermes de quelques heures à différentes températures. D'autre part, les courbes obtenues au chauffage et au refroidissement sont à peine décalées comme le montrent celles que nous avons tracées sur la figure 1 dans le cas de l'alliage à 23,8 at. Al %.

Les discontinuités qui apparaissent sur les différentes courbes se placent bien (*fig.* 2) sur le diagramme d'équilibre que nous avons tracé dans une note précédente ([1]). La correspondance entre les figures 1 et 2 est établie grâce aux notations *a*, *b*, *c*, ... de ces discontinuités. On voit que l'analyse thermodilatométrique permet de retrouver aussi bien le contour ABCD qui avait été établi par examen qualitatif de l'apparition de raies sur

les clichés de Debye-Scherrer [1], que les lignes FG, GH que nous avions tracées à partir des courbes de variations des intensités diffractées [1] ou des degrés d'ordre [2] en fonction de la composition. En particulier nous obtenons des points situés sur le palier péritectoïde BC.

Les expériences d'analyse thermomagnétique ont été effectuées au Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S. par MM. Michel et Fruchart. On observe, selon la composition de l'alliage, un ou deux points de Curie (*fig.* 3). On peut, en effet, dans certains cas définis par

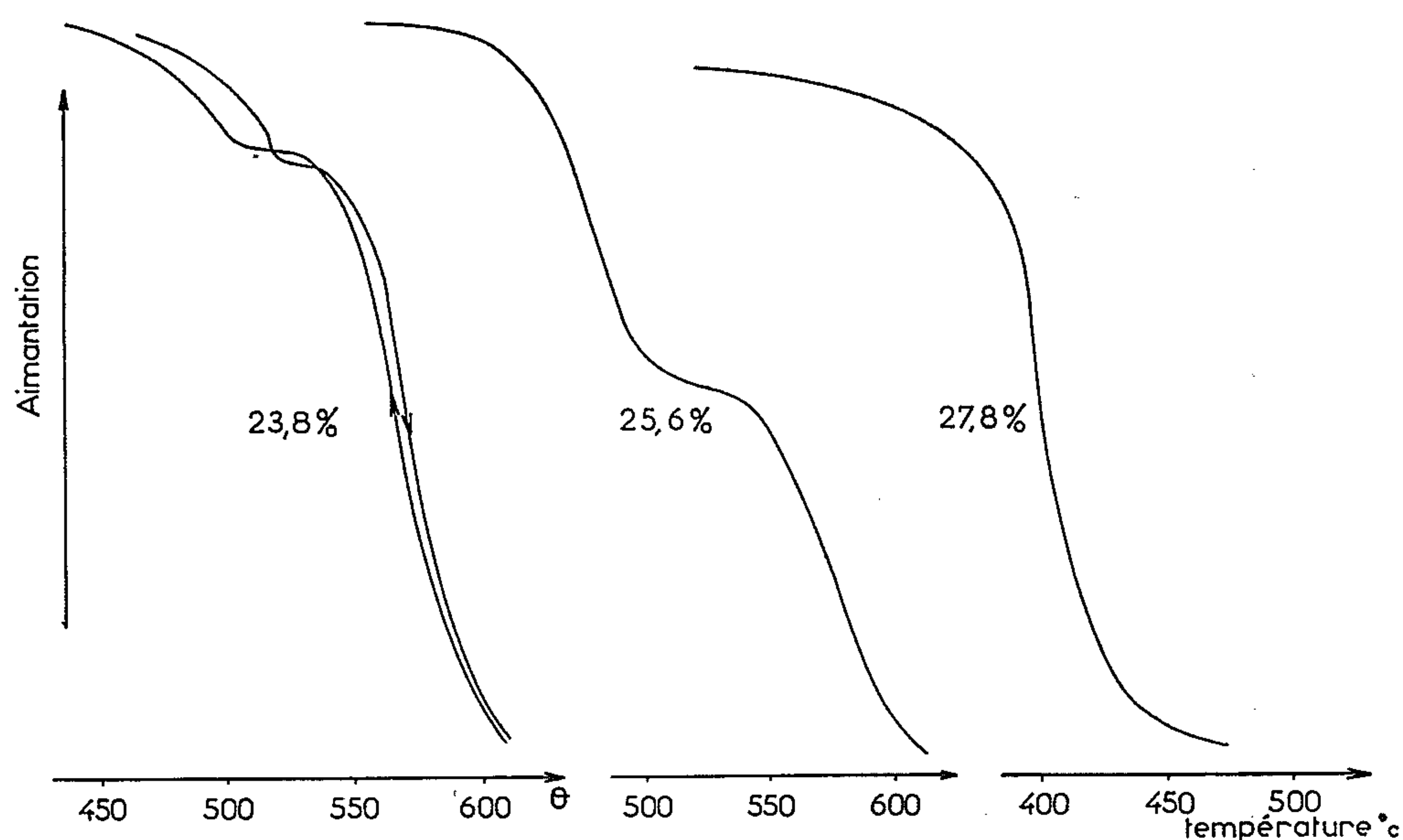


Fig. 3. — Courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour les alliages à 23,8, 25,6 et 27,8 at. Al % (Service de M. Fruchart, Centre d'études de Chimie métallurgique, C. N. R. S., Vitry-sur-Seine).

le diagramme de la figure 2, passer de l'une à l'autre des deux phases ferromagnétiques, la phase α désordonnée et la phase ordonnée Fe_3Al. D'autre part, le point de Curie de la phase α reste bien constant, aux erreurs expérimentales près, à la valeur de 600°C dans le domaine de mélange $\alpha + FeAl$ et celui de la phase Fe_3Al conserve la valeur 510°C, dans le domaine de mélange $\alpha + Fe_3Al$. Cette valeur est difficile à déterminer dans le cas des alliages contenant moins de 22 at. Al %. Les points de Curie varient rapidement avec la composition dans les domaines monophasés $\alpha + Fe_3Al$; aux températures inférieures à 300°C, ces points se confondent très vraisemblablement avec la limite de domaines $Fe_3Al/Fe_3Al + FeAl$. Ces résultats de l'étude magnétique sont en bon accord avec les conclusions des travaux de L. Pal et T. Tarnoczi [3] et de I. Aptekar et Sh. I. Zusman [4]. On voit que l'analyse thermodilato-

métrique et l'analyse thermomagnétique permettent de vérifier le diagramme de transformations dans l'état solide que nous avions déjà établi à l'aide de la méthode radiocristallographique mais qu'il eût été difficile d'établir pour la première fois ce diagramme à l'aide de ces seules méthodes.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) L. Rimlinger, A. Pianelli et R. Faivre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 148.
(2) L. Rimlinger, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 500.
(3) L. Pal et T. Tarnoczi, *J. Phys. Solids*, 23, 1962, p. 683.
(4) I. L. Aptekar, Sh. I. Zusman, *The phys. of metals and metals*, 12, 1961, p. 43.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences et E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle* et *Département de Métallurgie du C. E. A.*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la nature de couches homogènes de carbures de chrome et de carbure mixte de chrome et de fer obtenues par cémentation gazeuse.* Note (*) de MM. **Gilbert Monnier, Raymond Rivière** et **Marc Lassus** transmise par M. Marcel Prettre.

La cémentation par le chrome du graphite conduit à la formation de couches homogènes, successives et bien délimitées des carbures de chrome $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_3C_2. Le même traitement appliqué à différents aciers contenant du carbone conduit à la formation de couches homogènes des carbures $Cr_{23}C_6$ et $(Cr, Fe)_7C_3$.

A 1050°C, la tension de vapeur du fluorure de chrome CrF_2 est suffisante pour qu'en présence d'hydrogène une réaction chimique de transport se développe à la surface de différents matériaux. Il y a interaction entre les atomes de chrome apportés et les atomes du matériau support. P. Galmiche [1] a étudié l'interaction chrome-fer. En utilisant une technique expérimentale identique nous avons étudié l'interaction chrome-carbone et chrome-fer-carbone.

Les échantillons, préalablement polis, sont cémentés par le chrome à 1050°C pendant 4 h. Leur forme est adaptée aux méthodes analytiques utilisées. La structure cristalline des phases présentes en surface et à l'intérieur de la couche cémentée a été déterminée par diffraction de rayons X. Les échantillons utillisés ont la forme de petits cylindres (longueur : 20 mm; diamètre : 0,4 mm). Des épaisseurs homogènes de matière de l'ordre de 1.10^{-3} mm sont enlevées par dissolution anodique. Le bain d'électrolyse a la composition suivante : oxyde de chrome (VI), 100 g; acide acétique pur, 540 cm^3; eau, 25 cm^3. La tension appliquée est de 25 V. L'anode est animée d'un mouvement de rotation 30 t/mn. L'axe de l'anode est confondu avec l'axe d'une cathode en acier inoxydable et de forme cylindrique. La composition chimique des phases est déterminée avec une sonde de Castaing [2]. Les échantillons cylindriques (longueur : 8 mm; diamètre : 4 mm) sont, après cémentation, recouverts d'un dépôt électrolytique de cuivre. Les analyses ponctuelles sont faites sur une section oblique polie mécaniquement.

1. Couches de carbures obtenues a la surface du graphite. — Les échantillons de graphite cémentés par le chrome ont un aspect métallique mat. Ils sont recouverts de trois couches successives, homogènes et bien délimitées des carbures de chrome suivants :

— en surface, une mince couche (épaisseur : 1.10^{-3} mm) du carbure $Cr_{23}C_6$ cubique faces centrées, $a = 10,63$ Å;

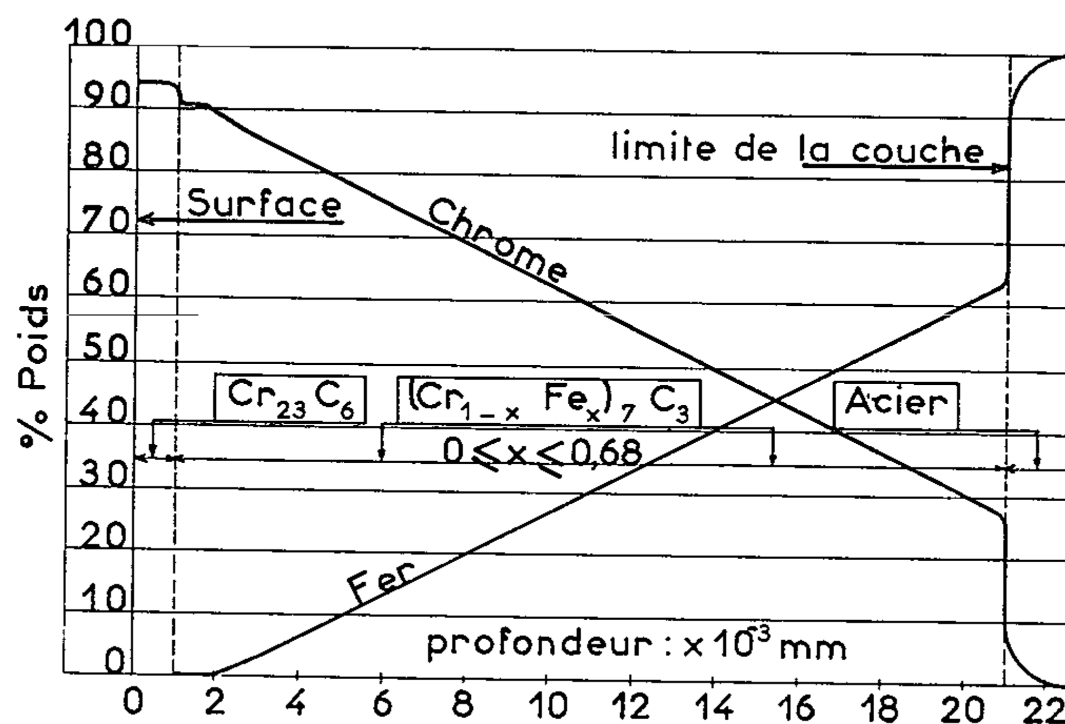
— au-dessous, une couche plus épaisse (épaisseur : 10.10^{-3} mm) du carbure Cr_7C_3 hexagonal, $a = 13,98$ Å, $c = 4,52$ Å;

— entre le carbure hexagonal et le graphite sous-jacent une mince couche (épaisseur : 1.10^{-3} mm) du carbure Cr_3C_2 orthorhombique, $a = 11,46$ Å, $b = 5,52$ Å, $c = 2,82$ Å.

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature (3). Chacune de ces couches est constituée d'une phase apparemment pure.

2. Couches de carbures obtenues a la surface d'aciers contenant du carbone.

2.1. *Aciers au carbone* $0,4\ \% \leq C \leq 1,1\ \%$. — Les échantillons cémentés par le chrome ont un aspect métallique mat. Ils sont recouverts de deux couches successives et bien délimitées des carbures suivants :



Concentration massique superficielle en chrome et en fer d'un acier XC 110 cémenté par le chrome.

— en surface, une mince couche (épaisseur : 1.10^{-3} mm) du carbure de chrome $Cr_{23}C_6$;

— au-dessous, une couche plus épaisse (épaisseur : 20.10^{-3} mm) du carbure mixte de chrome et de fer $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$ hexagonal, x prenant toutes les valeurs comprises entre 0 et 0,68.

La figure résume nos résultats.

2.2. *Aciers ferritiques*. — Les échantillons choisis avaient la composition suivante : Fe 80,30; Cr 19,08; C 0,07; Si 0,04; Mn 0,06. Après cémentation par le chrome, l'acier a un aspect métallique mat. Une seule couche de carbure recouvre la surface, il s'agit du carbure $Cr_{23}C_6$ (épaisseur : 8.10^{-3} mm). Cette couche de carbure apparaît également, après traitement, à la surface d'un alliage fer-chrome Cr 43; C 0,03. Par contre, sur un échantillon de fer Armco C 0,03 austénitique dans la masse pendant la cémentation, la présence de carbure de chrome n'est pas décelable.

2.3. *Aciers austénitiques*. — Les échantillons soumis à la cémentation avaient la composition suivante : Cr 17,7; Ni 10,5; C 0,035; Si 0,45;

Mn 0,9. Nous n'avons pas constaté de couches superficielles de carbure. La cémentation par le chrome entraîne la formation d'un alliage à structure ferritique. La concentration en chrome varie d'une valeur de 70 % en poids en surface jusqu'à une valeur de 43 % à l'interface ferrite-austénite. Ce résultat est en accord avec le diagramme ternaire fer-nickel-chrome (4).

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) P. Galmiche, *Revue de Métallurgie*, 47, 1950, p. 192.

(2) Département des Matériaux, O. N. E. R. A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.

(3) A. Westgren et G. Phragmen, *Kungl. Svensk. Vetenskapsakad. Handlinger*, 2-5, 1926, p. 1.

(4) Y. Griboedov, *Metallovedenié i Termitcheskaïa Obrabotka*, 3, 1964, p. 48.

(Laboratoires de Chimie des Métaux et de Cristallographie, Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation par les dérivés des métaux de transition. Préparation de polybutadiène-1.4 en présence de biscyclo-octadiényl-nickel* (O) *et de divers halogénures métalliques.* Note (*) de MM. **François Dawans** et **Philippe Teyssie** [1], présentée par M. Georges Champetier.

L'emploi d'un catalyseur de polymérisation comportant un halogénure métallique et un complexe du nickel a permis de préparer des polybutadiènes stéréospécifiques-1.4 *cis*, de masse moléculaire élevée.

Jusqu'à présent, on ne connaît que très peu de dérivés de métaux de transition qui soient capables d'initier à eux seuls, une polymérisation stéréospécifique; les quelques exemples connus se sont avérés être hautement sélectifs, aussi bien du point de vue de la stéréoisomérie du polymère obtenu que de la structure du monomère dont ils initient la polymérisation; c'est ainsi que le chlorure de rhodium permet de préparer, en milieu polaire, du polybutadiène exclusivement constitué d'unités *trans*-1.4 [2] mais il n'a pas été possible jusqu'à présent, d'obtenir l'isomère *cis*-1.4, ni des hauts polymères au départ de monomères de structure très semblable, tel l'isoprène.

Nous avons entrepris l'étude de la polymérisation du butadiène en présence d'un complexe dans lequel le métal de transition, dans ce cas le nickel, est stabilisé au départ, à un faible état de valence par un ligand cyclodioléfinique, tel que le cyclo-octadiène-1.5.

Plusieurs auteurs, et en particulier Wilke et coll. [3], ont montré que certains complexes du nickel zérovalent, peuvent, en présence de dioléfines telles que le butadiène ou l'isoprène, conduire sélectivement à la formation d'oligomères linéaires ou cycliques.

Nous avons pu observer que, dans certaines conditions, il était également possible, au départ de butadiène et de biscyclo-octadiényl-nickel, d'obtenir, outre ces oligomères, de faibles quantités de polybutadiène poudreux de masse moléculaire élevée; son contenu en unités *trans*-1.4 (déterminé par spectrométrie infrarouge) est beaucoup plus élevé que celui des polybutadiènes obtenus dans les polymérisations statistiques effectuées dans les mêmes conditions expérimentales. Le composé du nickel zérovalent est donc capable d'initier seul, en solution, la polymérisation stéréospécifique du butadiène. Si la réaction est maintenant effectuée en présence de certains halogénures métalliques, l'activité du catalyseur est exaltée d'une manière remarquable; bien plus, sa stéréosélectivité est complètement modifiée et devient encore plus élevée; en effet, comme il apparaît

dans le tableau ci-après, lorsque le butadiène est polymérisé dans un solvant hydrocarboné, en présence de biscyclooctadiényl-nickel et de sels halogénés tels que $MoCl_5$, $TiCl_4$, $SbCl_5$ ou $NiCl_2$, la microstructure du polybutadiène obtenu est constituée essentiellement d'unités *cis*-1.4; il s'agit donc là d'un type de catalyse de polymérisation hautement stéréospécifique, permettant la préparation de polybutadiènes, de masse moléculaire élevée.

Quelques exemples pouvant appartenir à ce genre de catalyseur, ont été décrits dans la littérature récente, il s'agit :

— soit de catalyseurs hétérogènes dans lesquels le nickel se trouve sous forme métallique divisée ([4]);

— soit de composés dans lesquels le métal est stabilisé par des groupements carbonyles ([5]), allyles ([6]) ou cyclopentadiényles ([7]).

Polymérisation du butadiène en présence de $(C_8H_{12})_2Ni(O)$ *et de divers halogénures métalliques.*

Solvant : toluène; température de réaction : 55°C; durée de réaction : 5 h.

% mol. $(C_8H_{12})_2Ni$ /$[C_4H_6]$.	Halogénure métallique.	Rap. mol. $(C_8H_{12})_2Ni$ halogénure.	$[C_4H_6]$ (M/l).	Conversion en polymère %.	Microstructure du polymère. % *cis*-1.4.	% *trans*-1.4.
0,37.....	–	–	7,0	1,2	10	90
0,50.....	$MoCl_5$	2,6	3,0	50	95	5
0,70.....	$TiCl_4$	2,0	6,5	76	91	9
0,65.....	$SbCl_5$	2,0	5,7	13	98	2
0,69.....	$NiCl_2$	1,1	5,7	1	82	18

D'après les premières observations effectuées avec ces systèmes catalytiques, il apparaît que, en présence de nickel zérovalent, la microstructure du polybutadiène reste préférentiellement *cis*-1.4, quelle que soit la nature du métal de l'halogénure; comme le montre le tableau, il n'est même pas nécessaire que les métaux de l'halogénure et du complexe cyclodioléfinique soient de nature différente; en effet, en présence de biscyclo-octadiényl-nickel (O) et de chlorure de nickel, on peut obtenir de faibles quantités de polymère dont la microstructure est très différente de celle des polybutadiènes statistiques et de ceux préparés en présence de composé du nickel zérovalent seul. De plus, il est remarquable de constater que ces différents systèmes donnent uniquement naissance aux isomères 1.4, le contenu en unités vinyliques étant inférieur (pour de bonnes conditions de polymérisation) à la sensibilité de la méthode analytique employée (inférieur à 1 %).

En conclusion, il apparaît que les complexes du nickel zéro stabilisés par les diènes, permettent d'obtenir par action sur le butadiène, des polymères stéréoréguliers et que la présence d'halogénures métalliques modifie non seulement l'activité des systèmes catalytiques, mais également l'orientation stérique de la réaction.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de M. Emmanuel Goldenberg.

(2) R. E. RINEHART et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4145.
(3) G. WILKE et coll., *Angew. Chem.* (Intern. Ed.), 2, 1963, p. 105.
(4) K. UEDA, A. OONISHI et T. YOSHIMOTO, *Kagaku Zasshi*, 66, 1963, p. 1103.
(5) S. OTSUKA et M. KAWAKAMI, *Angew. Chem.* 75, 1963, p. 858.
(6) STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE, Neth. 6.409.179, 1965.
(7) B. A. DOLGOPLOSK et coll., *Doklad. Akad Nauk S. S. S. R.*, 161, 1965, p. 583 et 836.

(*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,*
Institut Français du Pétrole,
1-4, *avenue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Décomposition explosive de l'oxyde nitreux sur différentes phases solides.* Note (*) de MM. **Michel Destriau** et **Harry Heleschewitz**, présentée par M. Paul Pascal.

La décomposition de N_2O, oxyde nitreux, est catalysée par un oxyde semi-conducteur comme NiO, mieux que par un oxyde isolant comme SiO_2. Les pressions limites pour sa décomposition explosive sont au contraire plus élevées sur NiO que sur SiO_2, elles-mêmes plus élevées que sans catalyseur.

Une réaction qui dégage de la chaleur peut évoluer de manière explosive quand, pour des valeurs bien définies des concentrations, de la pression et de la température initiales, sa vitesse peut devenir pratiquement infinie. Ainsi deux cas sont à considérer : ou bien la vitesse, initialement nulle, croît pour atteindre une valeur finie, le système chimique atteignant un état stationnaire ou quasi stationnaire, ou bien la vitesse devient pratiquement infinie. La condition critique de passage du premier régime au second est donc une condition mathématique traduisant le fait que les équations du régime stationnaire, pour les échanges de chaleur dans la théorie thermique, pour les centres propagateurs dans la théorie des chaînes, cessent d'avoir une solution pour des valeurs bien définies des paramètres physicochimiques. Cette condition critique donne, au moins théoriquement, les valeurs critiques de ces paramètres. Celle relative à la pression est la pression limite, p. Celle-ci dépend de la température, T, et la courbe $p = f(\mathrm{T})$ sépare la région où se produit une réaction lente de celle où se produit une réaction explosive. On voit que la condition critique, dérivant des équations du régime stationnaire, apparaît de manière en somme négative en traduisant une impossibilité, celle du régime stationnaire, et non de manière positive en traduisant une possibilité, celle du régime non stationnaire. Les valeurs de la pression limite, p, dépendent par conséquent de grandeurs, telles que la vitesse de la réaction lente, contenues dans les équations du régime stationnaire : tout ce qui modifie la vitesse de réaction doit modifier la pression limite.

La condition critique classique de la théorie thermique ([1]) est

$$\delta = \frac{\mathrm{Q}}{\lambda}\,\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}^2}\,r^2 v = \frac{\mathrm{Q}}{\lambda}\,\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}^2}\,r^2 g(p)\exp\left(-\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}}\right),$$

dans laquelle δ désigne une constante, v la vitesse, Q la chaleur de réaction, E l'énergie d'activation, λ la conductibilité thermique et r le rayon de la cellule de réaction. En première approximation, sur un catalyseur, la pression limite sera, pour une même température T, p' (différent de p) telle que

$$\delta = \frac{\mathrm{Q}}{\lambda}\,\frac{\mathrm{E}'}{\mathrm{RT}^2}\,r^2 g'(p')\exp\left(-\frac{\mathrm{E}'}{\mathrm{RT}}\right),$$

où E′ est plus petit que E et par conséquent :

$$\exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) > \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Donc il faut que $E'g'(p')$ soit plus petit que $Eg(p)$, ce qui ne signifie pas nécessairement que p' soit plus petit que p (2).

Nous avons étudié de ce point de vue la décomposition explosive de N_2O, oxyde nitreux. La flamme produite est suffisamment brillante pour que le passage par la pression limite puisse être mis en évidence

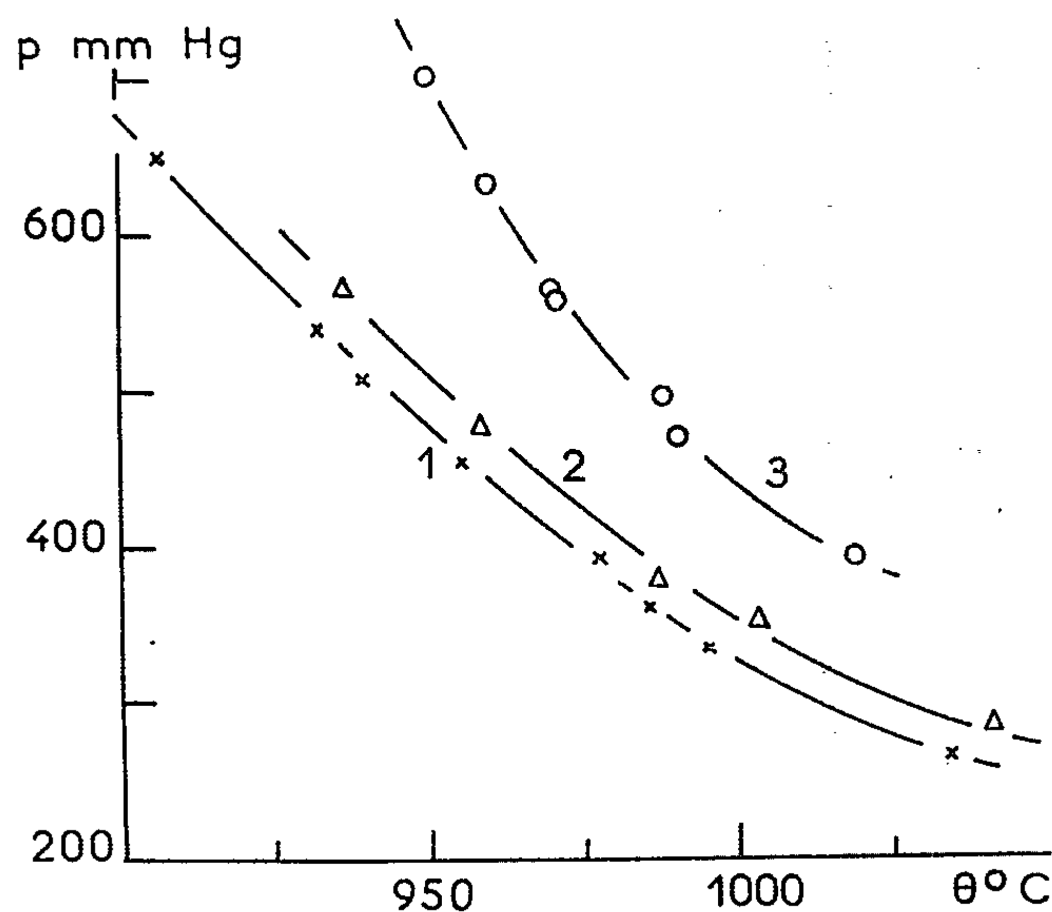


Fig. 1.

visuellement : on diminue progressivement la pression sous laquelle on introduit N_2O dans la cellule et l'on considère que la pression limite est celle au-dessous de laquelle on ne voit plus de flamme se produire (la lueur émise par chimiluminescence est beaucoup moins brillante).

La figure 1 montre les variations de cette pression limite, p, suivant la température θ°C : la courbe 1 dans une cellule cylindrique de 18 mm de diamètre intérieur, en silice transparente, la courbe 2 dans cette même cellule mais contenant 0,5 g de gel de silice recuit 24 h sous vide à 1000°C (de surface spécifique de 679 m^2/g avant recuit, de moins de 10 après), la courbe 3 toujours dans la même cellule mais contenant 0,5 g de NiO également recuit 24 h sous vide à 1000°C (de surface spécifique de 183 m^2/g avant recuit et voisine de 1 m^2/g après). Il est facile de voir que pour toutes les températures considérées la pression limite est plus haute sur NiO que sur le gel de silice, elle-même plus haute que dans la cellule

vide, ne contenant pas de catalyseur. Les pressions limites mesurées dans la cellule vide sont voisines de celles données dans la littérature ([3]) et dans les trois cas, dans la cellule vide, sur SiO_2 et sur NiO, des vérifications répétées conduisent toujours aux mêmes valeurs.

Nous avons en outre montré que, même aux températures élevées considérées, nos deux catalyseurs jouaient bien un rôle promoteur dans la décomposition de N_2O, NiO plus que SiO_2, comme indiqué dans les références ([4]), même si la surface spécifique de NiO est plus faible que celle de SiO_2. En enregistrant la variation de pression produite par la

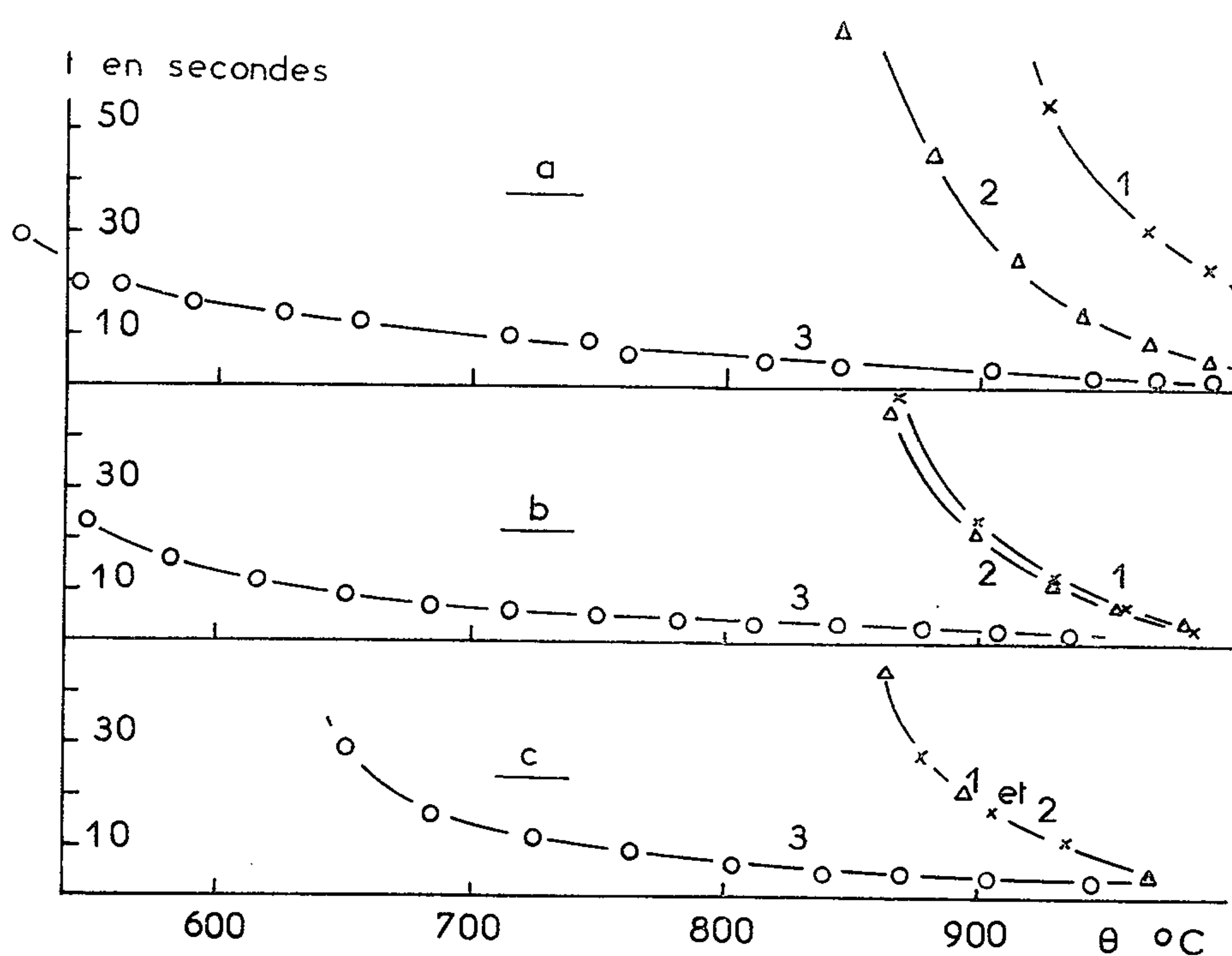


Fig. 2.

réaction de dissociation dans le domaine de réaction lente, nous avons mesuré le temps nécessaire pour que la pression cesse de varier, donc la durée de la réaction, t : représentée pour une pression initiale de 176 mm dans la figure 2 *a*, de 355 dans la figure 2 *b*, de 455 dans la figure 2 *c*, les courbes 1 correspondant à la cellule vide, 2 à la cellule contenant SiO_2 et 3 à la cellule contenant NiO. t diminue par élévation de température; sa dépendance vis-à-vis de la pression est plus compliquée. Pour une même valeur de la température et de la pression, t est plus court sur NiO que sur SiO_2 et sur SiO_2 que dans la cellule vide. On voit aussi que la catalyse par le gel est faible et que parallèlement les pressions limites mesurées sur le gel diffèrent peu de celles mesurées dans la cellule vide.

Il apparaît que la présence de solides catalyseurs dans la cellule de réaction modifie nettement et spécifiquement les valeurs des pressions limites, mais que le sens de l'effet produit, abaissement ou relèvement, dépend des fonctions $Eg(p)$ et donc entre autres de la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la pression.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) D. A. FRANK-KAMENETSKII, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, 1955.

(2) M. DESTRIAU, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 69; M. DESTRIAU et C. MARSAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 512.

(3) Y. B. ZELDOVICH et B. I. YACOVLEV, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 19, 1938, p. 699; M. DESTRIAU et J. C. NAVAILLES, *Comptes rendus*, 260, 1955, p. 3661.

(4) K. HAUFFE et E. G. SCHLOSSER, *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 506; M. S. SHAH, *J. Chem. Soc.*, 133, 1929, p. 2661.

(Département de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

CRISTALLOCHIMIE. — *Identification, par diffractométrie X, des phases cristallisées observées au cours de la déshydratation de* $Al_2(SO_4)_3$, $16H_2O$ *et de* $Cr_2(SO_4)_3$, $16H_2O$. Note (*) de Mme **Ginette Watelle-Marion** et M. **Roger Thiard**, présentée par M. Georges Champetier.

La déshydratation de $Al_2(SO_4)_3$, $16H_2O$ et de $Cr_2(SO_4)_3$, $16H_2O$ a été étudiée précédemment par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Après avoir isolé et analysé les hydrates intermédiaires, nous avons déterminé, par la méthode des poudres, les équidistances relatives aux phases suivantes qui seules sont cristallisées :

(1)	$Al_2(SO_4)_3$, $16H_2O$;	(1′)	$Cr_2(SO_4)_3$, $16H_2O$;
(2)	$Al_2(SO_4)_3$, $14H_2O$;	(2′)	$Cr_2(SO_4)_3$, $14H_2O$;
	$Al_2(SO_4)_3$, $12H_2O$;		$Cr_2(SO_4)_3$;
	$Al_2(SO_4)_3$.		

La remarquable correspondance, en position et en intensité des raies des diffractogrammes des hydrates (1) et (1′) d'une part, (2) et (2′) d'autre part, permet de prévoir que ces sulfates sont deux à deux isotypes.

L'étude, sous pression de vapeur d'eau constante, des degrés d'hydratation du sulfate d'aluminium par microthermogravimétrie et microanalyse thermique différentielle [(1), (2)] permet de préciser les domaines de stabilité et de métastabilité des hydrates suivants : 16, 14, 12, 9, $6H_2O$ et de la phase anhydre. Une étude des degrés d'hydratation du sulfate de chrome, effectuée par la même méthode (3) ne permet de déceler en plus du sel anhydre que les phases en 16, 14 et $6H_2O$, cette dernière phase correspondant au sulfate vert; les résultats sont en bon accord avec les observations faites par M. Harmelin (4) par thermogravimétrie classique et analyse infra-rouge.

Techniques expérimentales. — Nous avons complété, par analyse radiocristallographique, les résultats obtenus par les méthodes précédentes. Les phases observées furent isolées et, lorsqu'elles sont cristallisées, identifiées par la méthode Debye-Scherrer de diffraction des rayons X par les poudres en utilisant le rayonnement K_α du cuivre. Le platine, la calcite et le quartz servent d'étalon. Deux techniques expérimentales sont mises en œuvre. La première consiste à effectuer des prélèvements de poudre dans le tube laboratoire de la thermobalance aux stades successifs de la déshydratation; ces prélèvements sont placés dans une boîte étanche en atmosphère déshydratante durant le déroulement du diffractogramme. Cette méthode est justifiée par la faible réversibilité des systèmes formés avec la vapeur d'eau et ces hydrates, ce qui entraîne pour la plupart d'entre eux de larges domaines de métastabilité (2). La seconde technique consiste à suivre l'évolution structurale de l'hydrate en cellule chauffante étanche (5) munie d'un porte-échantillon permettant l'analyse thermique différentielle simultanée. Un domaine angulaire de Bragg, judicieusement choisi, est balayé par le compteur proportionnel pendant que l'échantillon

est soumis à une montée linéaire de température. Cette méthode ne fut jusqu'à présent appliquée qu'à l'étude de la déshydratation de $Al_2(SO_4)_3$, 16 H_2O.

Résultats obtenus. — L'étude de l'évolution structurale du sulfate d'aluminium, au cours de sa déshydratation, confirme un premier changement de phase entre 16 et 14 H_2O. La figure 1 montre, d'une part, le diffracto-

Fig. 1. — Étude de la transformation $Al_2(SO_4)_3$, $16H_2O \rightarrow Al_2(SO_4)_3$, $14H_2O$.

------- Enregistrement ATD.

——— Évolution d'un groupe de raies situées entre 9,5 et 12° θ.

L'enregistrement ATD et le balayage diffractométrique sont réalisés simultanément à l'aide du même échantillon.

gramme lorsque θ varie de 9,5 à 12° alors que l'échantillon est soumis à une montée linéaire de température, d'autre part l'enregistrement ATD simultané. Ce dernier comprend deux pics : p_1, attribué au départ de l'eau non stœchiométrique et p_2 au départ de deux molécules d'eau de cristallisation qui entraîne la modification de structure avec laquelle il coïncide. La poursuite de cette étude permet d'observer un second changement de structure entre 14 et 12 H_2O; puis une amorphisation apparaît entre 12 et 9 H_2O et devient totale entre 9 et 6 H_2O, de telle sorte que l'identifi-

cation, par les rayons X, des hydrates à 9 et $6\,H_2O$ est impossible. Lorsque le sel est parfaitement anhydre, une réorganisation du réseau apparaît et se poursuit rapidement.

TABLEAU I.

$Al_2(SO_4)_3$, $16\,H_2O$.		$Cr_2(SO_4)_3$, $16\,H_2O$.		$Al_2(SO_4)_3$, $14\,H_2O$.		$Cr_2(SO_4)_3$, $14\,H_2O$.		$Al_2(SO_4)_3$, $12\,H_2O$.	
d.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.
6,7....	6	6,8....	11	6,1....	20	6,1....	30	5,8....	6
4,9....	5	4,9....	4	5,6....	4	5,6....	5	6,1....	10
4,5....	100	4,5....	100	5,2....	6	5,3....	5	5,4....	63
4,4....	16	4,4....	16	4,6....	5	4,6....	5	4,9....	15
4,3....	14	4,3....	16	4,4....	5	4,4....	5	4,8....	18
4,1....	8			4,21...	20	4,23...	13	4,5....	4
4,0....	4	4,0....	9	4,08...	100	4,11...	100	4,1....	60
3,97...	8			3,99...	13	4,02...	5	3,89...	22
3,91...	12	3,93...	6	3,86...	30	3,88...	30	3,71...	21
3,83...	3			3,70...	9	3,70...	4	3,59...	100
3,70...	5	3,69...	6	3,55...	3			3,41...	5
3,67...	7			3,50...	6				
3,60...	7					3,37...	5	3,20...	4
3,46...	13	3,48...	12	3,26..	10	3,28...	12	3,00...	32
3,42...	18	3,39...	12	3,03...	14	3,05...	12	2,78...	18

L'étude de la déshydratation de $Cr_2(SO_4)_3$, $16\,H_2O$ conduit aux résultats suivants : les phases à 16 et $14\,H_2O$, sont successivement identifiées, puis une amorphisation apparaît et se poursuit avec la perte d'eau. Comme précédemment, lorsque toute l'eau a quitté le réseau, celui-ci se réorganise et fournit le diffractogramme caractéristique de la phase anhydre. Les premières équidistances *d* en Å et les intensités des raies des diffractogrammes des diverses phases cristallisées sont groupées dans le tableau I pour les phases hydratées et dans le tableau II pour les phases anhydres.

TABLEAU II.

$Al_2(SO_4)_3$.		$Cr_2(SO_4)_3$.	
d.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.
5,8..................	32	5,9..................	42
4,3..................	21	4,3..................	55
4,2..................	5	4,1..................	13
3,49.................	100	3,66.................	23
2,91.................	34	3,55.................	100
2,66.................	31	2,96.................	33
2,61.................	23	2,72.................	60
2,36.................	3	2,64.................	13
2,32.................	5	2,39.................	11
2,20.................	13	2,35.................	14
2,04.................	10	2,24.................	15
1,99.................	4	2,09.................	14

Dans ces tableaux, ont été juxtaposées les valeurs concernant les sulfates d'aluminium et de chrome aux mêmes degrés d'hydratation. Il ressort de la comparaison de ces valeurs une excellente correspondance, en position et en intensité des raies des diffractogrammes des hydrates $Al_2(SO_4)_3$, $16\,H_2O$ et $Cr_2(SO_4)_3$, $16\,H_2O$ d'une part, $Al_2(SO_4)_3$, $14\,H_2O$ et $Cr_2(SO_4)_3$, $14\,H_2O$ d'autre part. On peut, par conséquent, penser avant même d'en étudier la structure que ces hydrates sont deux à deux isotypes, cette isotypie s'expliquant par l'analogie des formules chimiques et les valeurs voisines des rayons ioniques de Cr^{+++} (0,63 Å) et Al^{+++} (0,51 Å).

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) P. Barret et R. Thiard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2823.
(2) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2367.
(3) R. Thiard, *Thèse de 3e cycle*, Dijon, 1965.
(4) M. Harmelin, *Thèse d'État*, Paris, 1963.
(5) N. Gérard et G. Watelle-Marion, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2631.

Faculté des Sciences,
(Laboratoire de Chimie M. P. C.,
boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la méthyl-2 α-naphtohydroquinone.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

La méthyl-2 α-naphtohydroquinone de formule chimique $C_{11}O_2H_{10}$ a été préparée suivant la méthode de Fieser [1]; le produit facilement oxydable a dû être cristallisé dans la solution mère réductrice.

Les paramètres de la maille monoclinique mesurés à la chambre de Bragg sont les suivants :

$a = 13{,}50 \pm 0{,}01$ Å, $b = 4{,}49 \pm 0{,}02$ Å, $c = 14{,}89 \pm 0{,}01$ Å,
$\beta = 104°$, $V = 872$ Å^3.
Densité calculée : 1,33
Nombre de molécules par maille : 4;
Groupe de symétrie : $P2_1/c$.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

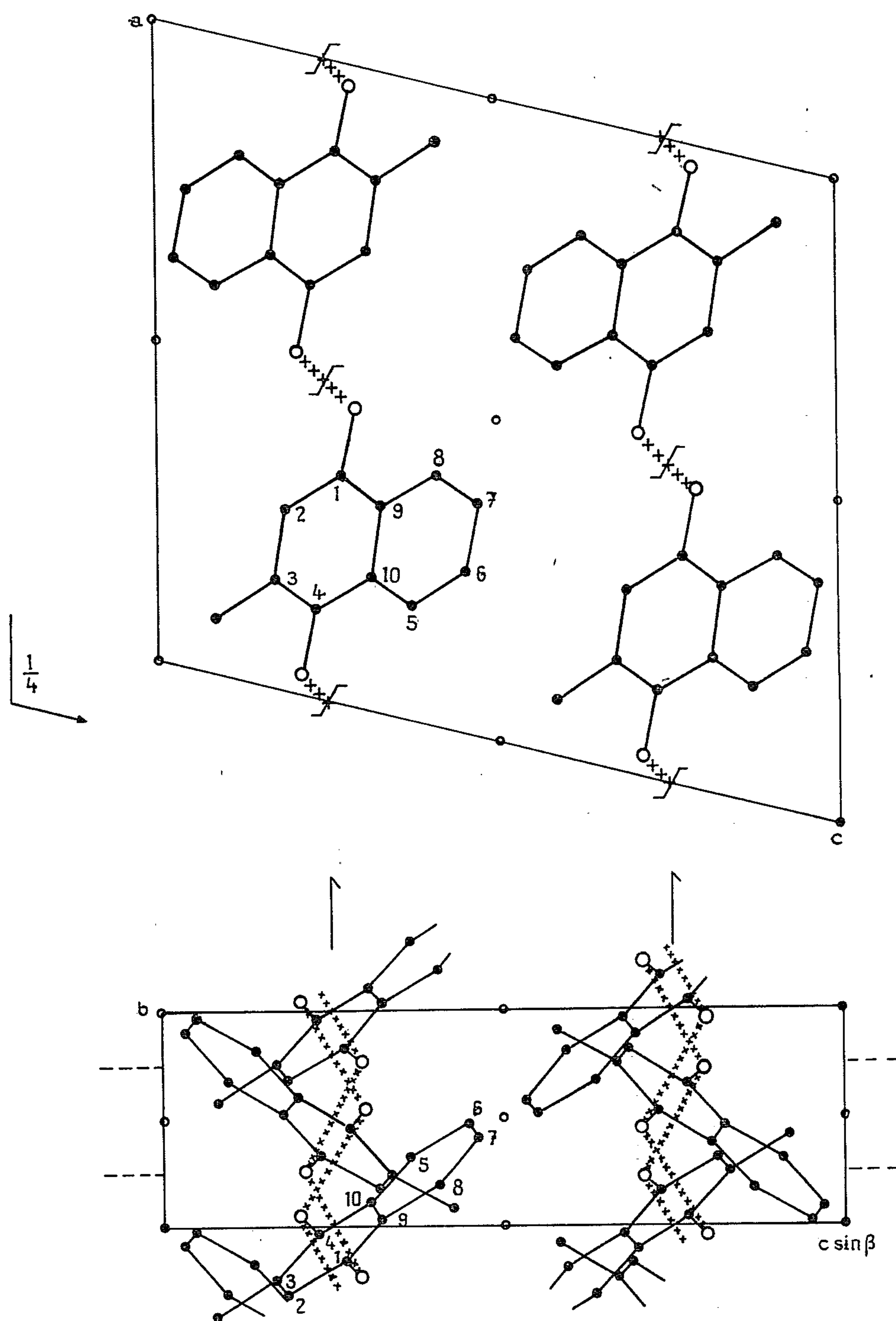
La structure cristalline a été déterminée par étude des projections principales de la fonction de Patterson et affinée sur ordinateur I. B. M.1620. Cet affinement tridimensionnel portant sur les positions atomiques et les paramètres thermiques a donné le facteur de reliabilité R = 0,13 pour 975 réflexions indépendantes observables sur rétigrammes.

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont données ci-dessous.

Les figures qui sont les projections suivant [010] et [100] de la structure montrent l'enchaînement des molécules par liaisons hydrogène autour des axes hélicoïdaux.

Une étude approfondie de ce composé sera proposée incessamment.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	(B_i (Å).
C(1)........	0,143	0,680	0,234	3,5
C(2)........	0,212	0,806	0,309	3,7
C(3)........	0,318	0,738	0,322	3,7
C(4)........	0,350	0,553	0,261	3,4
C(5)........	0,310	0,230	0,118	3,7
C(6)........	0,239	0,109	0,043	4,4
C(7)........	0,131	0,177	0,029	4,5
C(8)........	0,099	0,360	0,092	3,8
C(9)........	0,172	0,486	0,170	3,3
C(10).......	0,279	0,423	0,183	3,2
C(H_3).......	0,395	0,879	0,408	5
O(1)........	0,038	0,736	0,219	4,1
O(4)........	0,454	0,499	0,274	4



Projections suivant [010] et [100].

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) L. F. Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3219.

(*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux,* 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du sulfanilamide monohydrate.* Note (*) de MM. **Marc Alleaume** et **Joseph Decap**, présentée par M. Jean Wyart.

Trois formes cristallographiques du sulfanilamide anhydre, de formule $(H_2NSO_2)\,C_6H_4(NH_2)$ sont connues [(1), (2), (3)].

Le sulfanilamide hydraté à une molécule d'eau, qui fait l'objet de cette étude, a été obtenu par cristallisation du produit commercial en milieu basique.

Les paramètres de la maille sont :

$$a = 6,02 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$b = 7,36 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$c = 19,26 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

4 molécules par maille; groupe de symétrie $P\,2_1 2_1 2_1$.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

Les coordonnées de l'atome de soufre ont été déterminées à partir des projections $xy0$ et $0yz$ de la fonction de Patterson.

La méthode de l'atome lourd appliquée à la projection $0yz$ a permis de placer progressivement les autres atomes.

Après affinement de la projection $0yz$, 13 cycles d'affinement tridimensionnel ont amené le facteur de reliabilité de 0,38 à 0,14 pour les 615 réflexions indépendantes observables.

Les coordonnées atomiques sont les suivantes :

S	0,940	− 0,005	0,140
O_1	0,840	− 0,165	0,170
O_2	0,180	− 0,025	0,140
W	0,440	0,105	0,250
N_1	0,855	0,170	0,185
N_2	0,655	0,005	− 0,155
C_1	0,855	0,005	0,055
C_2	0,995	0,075	0,005
C_3	0,930	0,075	0,930
C_4	0,720	0,005	0,915
C_5	0,420	− 0,065	− 0,035
C_6	0,630	− 0,065	0,035

Le coefficient d'agitation thermique est de 3,7 $Å^2$.

L'affinement se poursuit pour préciser les coordonnées atomiques et les coefficients individuels d'agitation thermique isotrope.

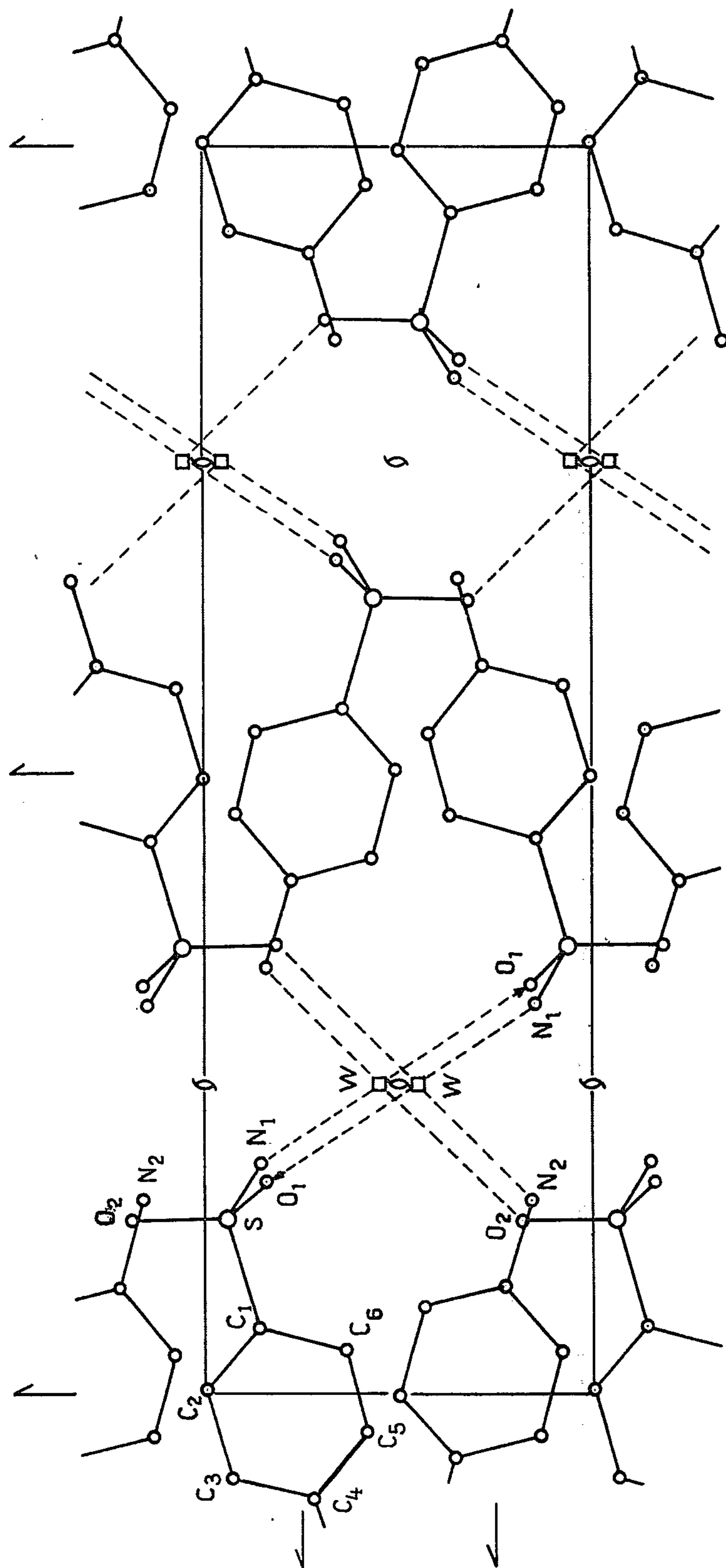


Fig. 1.

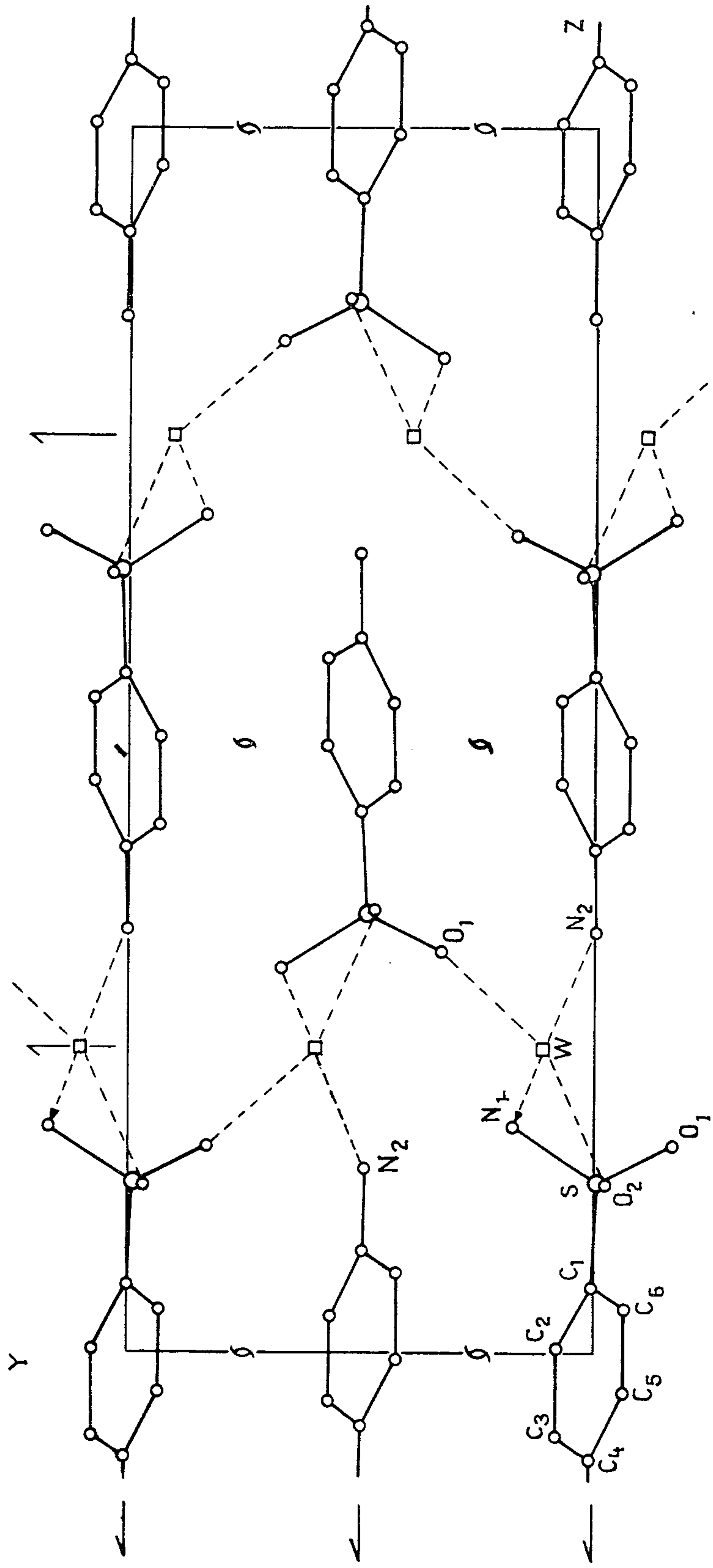


Fig. 2.

Les figures 1 et 2 représentent les projections $x0z$ et $0yz$ de la structure. Quatre liaisons hydrogène, ayant pour origine la molécule d'eau W, assurent essentiellement la cohésion du cristal.

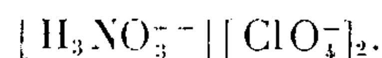
(*) Séance du 18 octobre 1965.
(1) B. H. O'Connor et E. N. Maslen, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 363.
(2) M. Alleaume et J. Decap, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 731.
(3) M. Alleaume et J. Decap, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3265.

(*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'un composé entre les acides nitrique et perchlorique.* Note (*) de M. **Antoine Potier**, Mme **Jacqueline Potier** et M. **Daniel Rousselet**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude expérimentale du binaire vrai entre le perchlorate de nitryle et le perchlorate d'oxonium, fait apparaître l'existence d'un composé défini HNO_3, $2\,HClO_4$ à fusion non congruente $f = 51{,}0°C$. Son diagramme des poudres le différencie nettement de ses constituants.

En 1925, Hantzsch et Berger [1] ont pensé avoir préparé un composé défini entre l'acide perchlorique et l'acide nitrique qu'ils ont considéré être un perchlorate d'hydronitracidium



$$[H_3NO_3^{++}][ClO_4^-]_2.$$

En 1950 dans une étude très détaillée, Goddard, Hughes et Ingold [2] ont cru avoir définitivement réfuté l'existence de ce composé dans une série d'expériences qu'ils ont considérées comme cruciales.

L'un de nous (D. Rousselet) a entrepris l'étude complète des équilibres liquide-solide dans le système Cl_2O_7-H_2O-N_2O_5 à 0°C. Il a été amené à constater que, dans ce ternaire, le binaire $HClO_4$, H_2O-N_2O_5, Cl_2O_7, qui est aussi le binaire entre le perchlorate d'oxonium $(H_3O)^+(ClO_4)^-$ et le perchlorate de nitryle $(NO_2)^+$ $(ClO_4)^-$, est un *binaire vrai* [3].

Nous avons été amenés, dans ces conditions, à préparer séparément ces deux sels à l'état pur et à en étudier, par analyses thermiques directe et différentielle à l'échauffement, divers mélanges sur toute l'étendue des concentrations.

Le perchlorate d'oxonium a été obtenu par addition à un acide perchlorique commercial de concentration déterminée par voie analytique, d'un léger excès d'acide perchlorique anhydre, puis ajustement pondéral à l'aide d'une quantité petite d'eau distillée.

L'acide perchlorique est d'abord recueilli dans l'acide commercial directement en tête de la colonne de préparation élaborée par G. Mascherpa [4].

Le perchlorate de nitryle est obtenu par un procédé inédit où l'on fait barboter un courant gazeux d'anhydride azotique dilué dans de l'oxygène, à travers une solution d'anhydride perchlorique dans du tétrachlorure de carbone rectifié. Ce produit séché sous vide est du perchlorate de nitryle rigoureusement à 100 %. L'anhydride perchlorique utilisé a été préparé suivant un procédé dû à A. Pavia [5].

Les mélanges pesés des deux sels solides à l'ambiance sont réalisés en boîte à gants, puis soumis à l'analyse thermique mixte.

Le diagramme des phases obtenu est présenté dans la figure 1 ci-dessous. Il est caractérisé par la présence de trois invariants dont les diagrammes calorimétriques de Tammann ont été déterminés.

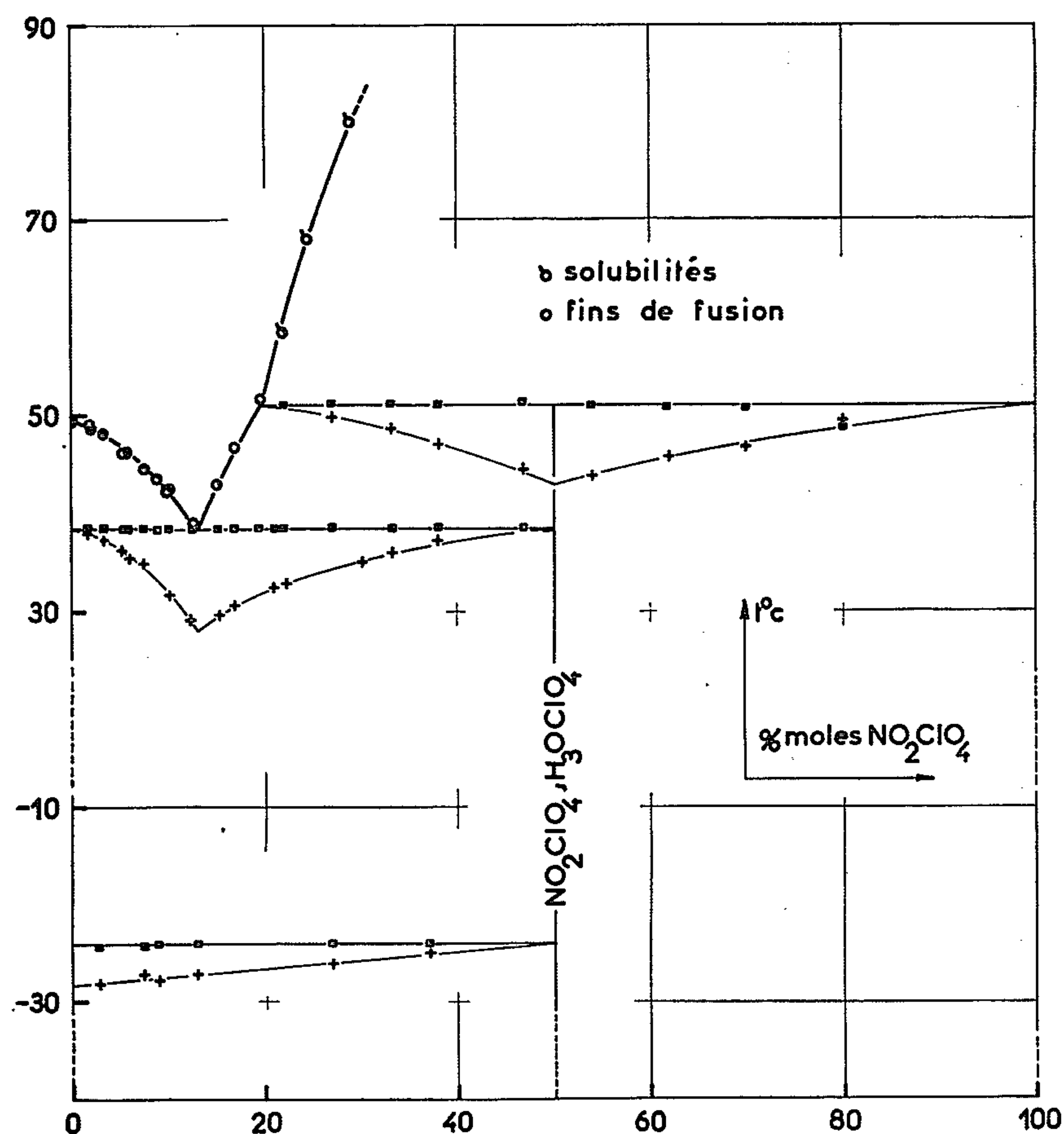


Fig. 1.

Ces invariants sont respectivement :

— à — 24,0°C la transformation connue du perchlorate d'oxonium H_3OClO_4 :



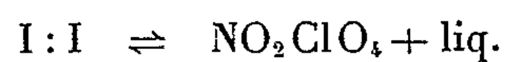
$$H_3OClO_4\alpha \rightleftharpoons H_3OClO_4\beta;$$

— à + 38,6°C une eutexie entre le perchlorate d'hydronium et un composé nouveau :



$$I:I + H_3OClO_4 \rightleftharpoons \text{liq. eut.}$$

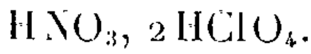
— à 51,0°C la fusion non congruente du composé I : I qui se décompose alors en perchlorate de nitryle solide et en liquide :



$$I:I \rightleftharpoons NO_2ClO_4 + \text{liq.}$$

Le liquide qu'on obtient alors est pratiquement non décomposé.

Tout ceci correspond donc à la formation sans ambiguïté d'un composé de formule dualistique :



$HNO_3, 2 HClO_4$.

Les coordonnées de l'eutectique et du point de transition sont les suivantes :

Eutectique, $t = + 38{,}6°C$:

	NO_2ClO_4.	H_3OClO_4.	N_2O_5.	Cl_2O_7.	H_2O.
% moles.................	12,6	87,7	3,36	26,68	69,96

Transition, $t = 51{,}0°C$:

	NO_2ClO_4.	H_3OClO_4.	N_2O_5.	Cl_2O_7.	H_2O.
% moles.................	19,4	80,6	5,38	27,68	66,94

Un des aspects les plus remarquables est que ce composé se forme sans difficulté par simple contact. En fait, après mélange des deux sels, un

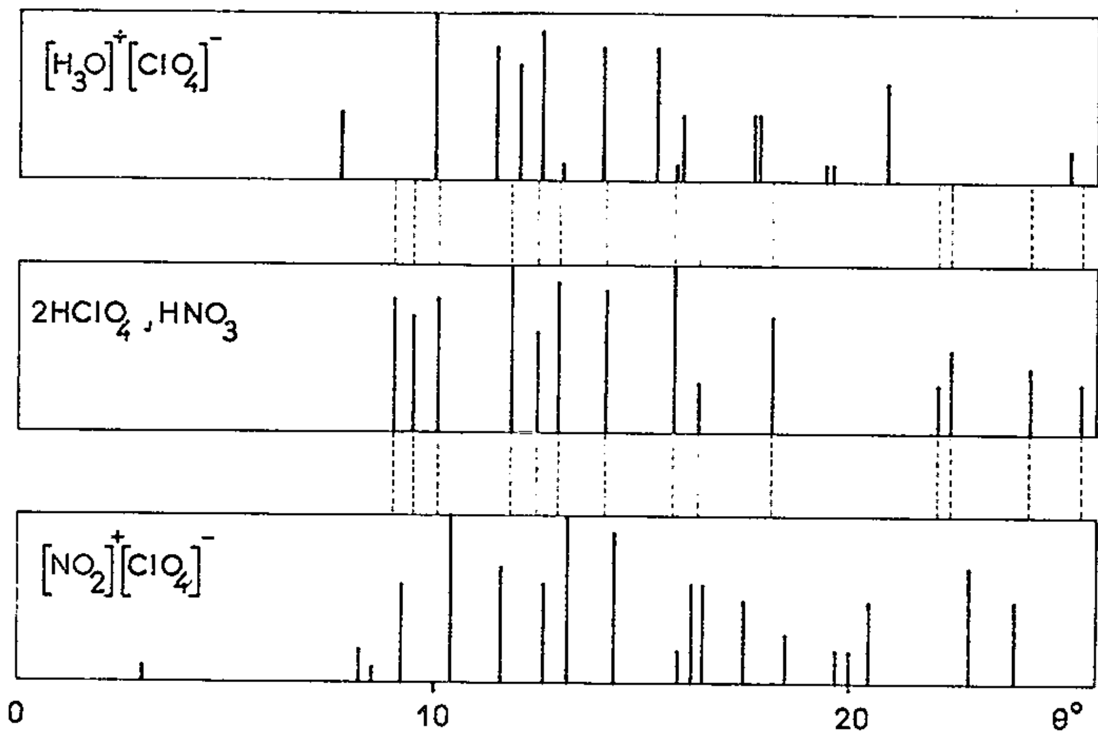


Fig. 2.

refroidissement suivi d'une analyse thermique donne un effet thermique à la transition qui est pratiquement équivalent à celui qu'on obtient après divers traitements de longue durée. Le composé est très stable encore au voisinage de 50°C.

De plus, le diagramme des poudres du nouveau composé a été déterminé et comparé à ceux déjà connus du perchlorate d'hydronium et du perchlorate de nitryle. Les spectres ont été obtenus après préparation, broyage sous boîte à gants et introduction dans des tubes de Lindemann de 0,3 mm de diamètre, dans une chambre Philips de grand diamètre. Le générateur était un appareil Philips 1008 raie Cu α. Les raies sont extrêmement nettes, signe d'une excellente cristallisation. La figure 2 donne une idée des intensités relatives de ces raies.

Elle confirme que le produit de la réaction stœchiométrique $H_3OClO_4 + NO_2ClO_4$ est un composé nouveau.

Par ailleurs, on le prépare aussi facilement par réaction stœchiométrique à 0° de deux moles d'acide perchlorique anhydre et d'une mole d'acide nitrique anhydre; ceci est confirmé par examen radiocristallographique.

Ainsi la conclusion de Hantzsch était correcte. D'ailleurs un examen détaillé des expériences de Goddard montre qu'en réalité elles ne pouvaient conduire à un résultat concluant. En fait, c'est la détermination irréfutable d'un diagramme de phases qui a permis d'arriver à une conclusion définitive.

Il reste à attribuer à ce composé une formule vraie plus explicite que la formule dualistique HNO_3, $2HClO_4$.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) HANTZSCH et BERGER, *Ber.*, 58, 1925, p. 941.
(2) GODDARD, HUGHES et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2559.
(3) ROUSSELET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1964, p. 2744.
(4) MASCHERPA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1800.
(5) PAVIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1964, p. 1179.

(*Laboratoire de Chimie minérale* A,
Faculté des Sciences, avenue Pariguel, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Recherches sur le système tungstate de sodium-oxalate de sodium.* Note de MM. **N. P. Pentcheff** et **G. Nikolov**, présentée par M. Georges Champetier.

Les publications [(1) à (6)] parues jusqu'ici au sujet du système tungstate de sodium-oxalate de sodium permettent de supposer qu'une condensation intervient dans ce système lorsqu'on opère avec de plus fortes concentrations. Ce comportement pourrait expliquer la diversité des opinions émises au sujet de la composition, du mécanisme de formation et des constantes de stabilité de ces complexes. Les méthodes employées jusqu'à présent : procédé optique avec une série isomolaire (1) et procédés conductométriques [(2), (3)], considérées séparément ne permettent pas de donner une idée précise de la condensation qui a lieu dans ce système. Tous les auteurs admettent la formation d'un complexe de composition 1 : 1, bien que certains d'entre eux présument aussi qu'il y a formation de complexes de plus d'un groupe oxalique.

Pour expliquer les processus de condensation, nous avons étudié la formation de complexes sur une vaste échelle de concentrations de tungstate (de 0,1 à 10 mM) et de valeurs de pH (de 2 à 6). Les recherches sur des mélanges de Na_2WO_4 et de $Na_2C_2O_4$ d'un rapport molaire de 1 : 5 dans un milieu ionique de 3 M NaCl ont montré qu'en variant les concentrations, le pH du système demeure constant pendant quelques heures après le mélange. En raison de cette circonstance toutes les mesures ont été effectuées immédiatement après le mélange.

Des solutions dans lesquelles la concentration de Na_2WO_4 varie dans les limites de 1 à 10 mM ont été préparées. Après mélange des solutions de Na_2WO_4 et de $Na_2C_2O_4$, les solutions résultantes étaient titrées à l'aide d'acide chlorhydrique. En analysant les résultats des titrages, tout en négligeant la protonisation des complexes formés, nous avons calculé $\bar{n}^{H}_{C_2O_4^{--}}$ et $\bar{n}^{C_2O_4^{--}}_{WO_4^{--}}$ (8).

Les constantes de stabilité de $H_2C_2O_4$ en 3 M NaCl ont été déterminées : $\beta_1^H = 5,9.10^3$ et $\beta_2^H = 2,9.10^5$ (7).

La concentration des ions oxaliques libres a été évaluée d'après la formule :

$$a = [C_2O_4^{--}] + [HC_2O_4^{-}] + [H_2C_2O_4] = A - \bar{n}^{C_2O_4^{--}}_{WO_4^{--}}.B = [C_2O_4^{--}].[1 + \beta_1^H.h + \beta_2^H.h^2],$$

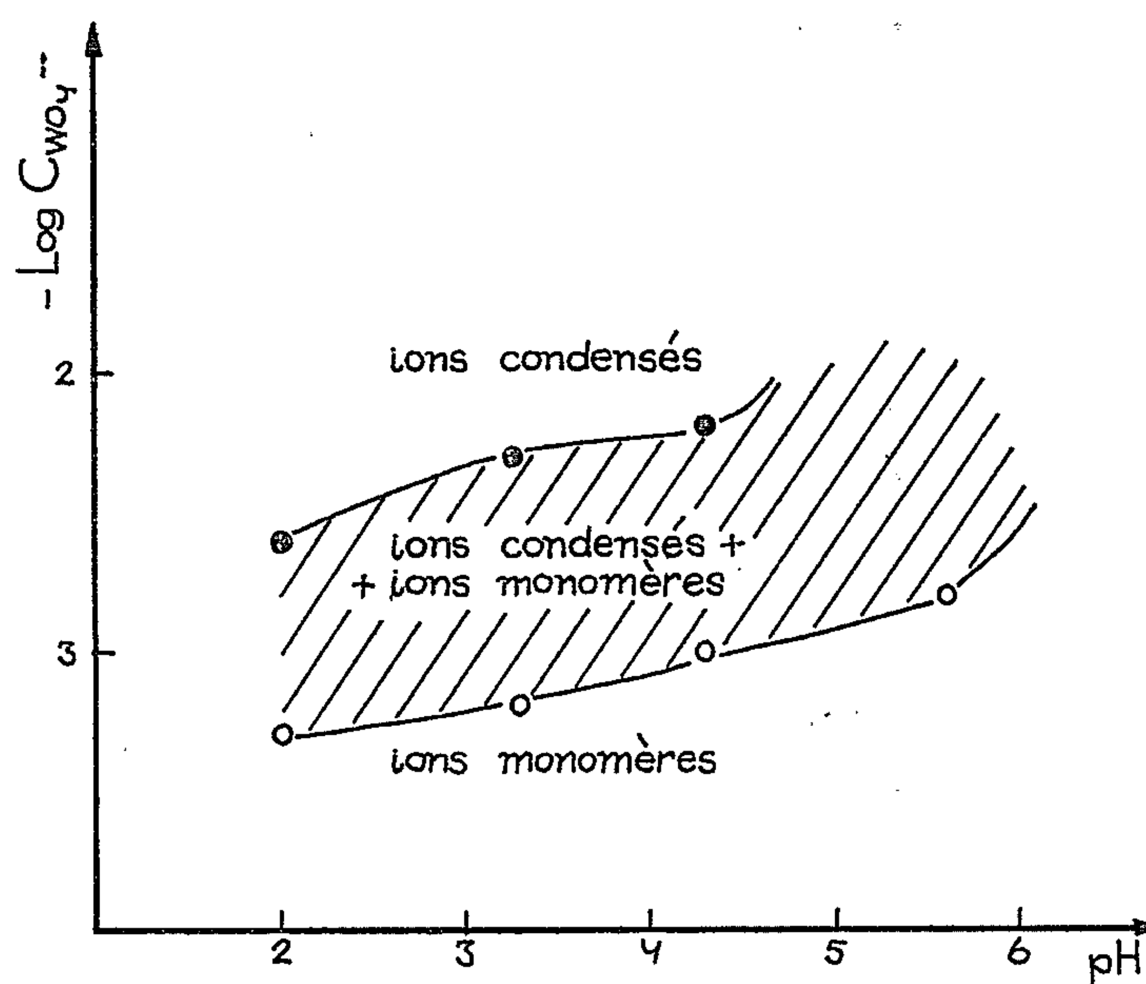
puis on a calculé $Z = \bar{n}^{H}_{WO_4^{--}}$ — nombre moyen des ions d'hydrogène coordonnés par WO_4^{--} :

$$Z = \bar{n}^{H}_{WO_4^{--}} = \frac{H - h + K_W.h^{-1}}{B} - \bar{n}^{H}_{C_2O_4^{--}}.\frac{A}{B}.$$

Les résultats obtenus montrent qu'il y a condensation : les courbes $Z(\log h)_B$ et $\bar{n}^{C_2O_4^{--}}_{WO_4^{--}}(\log a)_B$ ne coïncidant pas. Au-delà d'un pH de 4,5 le complexe oxalato-tungstique n'existe plus. Dans l'intervalle de pH 4,5 à 3,0 les courbes $\bar{n}^{C_2O_4^{--}}_{WO_4^{--}}(\log a)_B$ sont parallèles et l'oxalato-tungstate condensé contient de 2,5 à 3 groupes oxaliques par groupe de WO_4^{--}.

Pour un pH $<$ 3,0 les courbes $Z(\log h)_B$ ne sont plus parallèles, ce qui implique un autre mécanisme de condensation. Les courbes $\bar{n}^{H}_{O_2C_4^-}(\log h)$ montrent que l'acide oxalique prend part à la réaction sous la forme de $HC_2O_4^-$.

Pour vérifier les résultats obtenus nous avons analysé le système par la méthode spectrophotométrique [6]. Le rapport molaire de tungstate



à oxalate et la force ionique étaient maintenus constants, soit 1 : 5 et 3 M respectivement. La concentration du tungstate de sodium varie dans les limites de 0,1 à 10 mM, tandis que le pH de chaque série de solutions avec B = Cte était ramené à 1,4; 2,0; 3,3; 4,3 et 5,6. Les mesures photométriques étaient effectuées à $\lambda = 260$, 270, 280 290, 300 et 310 nm. Si nous admettons que la concentration des ions libres de tungstate est négligeable dans les cas des valeurs du pH et des longueurs d'ondes utilisées, l'absorption de la lumière sera donc due à :

$$\frac{E}{l} = \bar{\varepsilon}_{OX} . C_{OX} + \bar{\varepsilon}_W . C_W + \bar{\varepsilon}_{W-OX} . C_{W-OX}$$

ou

$$\frac{E}{l} = \bar{\varepsilon}_{OX} . C_{OX} = \bar{\varepsilon}_W . C_W + \bar{\varepsilon}_{W-OX} . C_{W-OX} = \bar{\bar{\varepsilon}} . C_{WO_4^-}$$

dont $\bar{\varepsilon}_W$, $\bar{\varepsilon}_{W-OX}$, $\bar{\varepsilon}_{OX}$ sont les coefficients d'extinction apparents correspondants aux ions de tungstate condensés, aux ions oxalato-tungstiques

et aux ions oxaliques. Le côté gauche de la dernière équation a été reporté sur un graphique en fonction de la concentration totale de tungstate. La figure est dessinée à partir des points d'inflexion des courbes ainsi obtenues. L'infraction à la loi Bouguer-Lambert-Beer témoigne de l'existence d'une condensation. Ainsi qu'il appert de la figure, cette condensation est intense pour un pH au-dessous de 3,0 puis diminue considérablement pour les pH dépassant 3,0. En outre, le degré de condensation dont on peut juger par l'écart entre les deux courbes est constant dans l'intervalle de pH 2 à 3.

Ces recherches montrent que la condensation du tungstate de sodium en présence des ions oxaliques évolue d'une manière compliquée. Il est fort probable que les ions oxaliques stabilisent la forme monomère de tungstate jusqu'au niveau de pH $\sim$ 4,5.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) O. Vartapétian et P. Sakellaridis, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1621.

(2) G. S. Rao et S. N. Banerjee, *Proc. Nat. Acad. Sc. India*, Sect. A, 23, 2, 1954, p. 76; *C. A.*, 2749 *h*, 1959.

(3) K. Pan, S. F. Liu et H. Cheng, *Chemistry* (Taivan), 2, 1954, p. 17; *C. A.*, 49, 1955, p. 6759.

(4) A. A. Vorontzova et I. V. Tananaev, *J. Néorg. himii*, 5, n° 4, 1960, p. 964.

(5) K. B. Yatzimirskii et L. I. Budarin, *J. Néorg. himii*, 7, n° 8, 1962, p. 1824; 7, n° 7, 1962, p. 1589.

(6) K. B. Yatzimirskii et I. M. Alexeeva, *J. Néorg. himii*, 4, n° 4, 1959, p. 175.

(7) L. G. Sillèn, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 299.

(8) F. Rossotti et H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New-York, 1961.

(*Faculté de Chimie, Université de Sofia, Bulgarie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du protoxyde de fer sur le sulfate ferreux anhydre*. Note (*) de M. **Guy Bugli**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du protoxyde de fer sur le sulfate ferreux anhydre n'a fait l'objet jusqu'à présent, d'aucune étude. Pour notre part, c'est au cours de recherches systématiques, portant sur les réactions possibles entre oxydes et sulfate de fer, que nous avons été amenés à nous poser ce problème.

1. Préparation des produits initiaux. — Le sulfate ferreux anhydre (variété α) a été préparé par déshydratation sous courant d'hydrogène de l'heptahydrate, à une température de 270°C ([1]). Le produit anhydre une fois obtenu est conservé dans une ampoule scellée jusqu'au moment de son utilisation.

— Le protoxyde de fer a été préparé avec des degrés de pureté variables par les procédés suivants :

α. Décomposition sous vide de l'oxalate ferreux ([2]) : cette méthode conduit à un oxyde possédant des quantités de fer métallique non négligeables (5 à 10 %); constatation en accord avec celle de Jette et Foote ([3]).

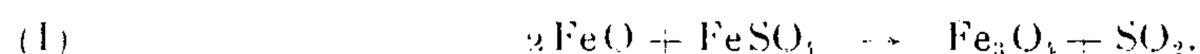
β. Réduction du sesquioxyde de fer α; les mélanges réducteurs employés ont été, soit des mélanges équimoléculaires de CO et CO_2 ([1]), soit des mélanges équimoléculaires de H_2 et H_2O [([4]), ([5])]. La température de réduction a été choisie égale à 780°C. L'oxyde ferreux ainsi obtenu titre $77,2 \pm 0,1$ % en fer et possède un degré de pureté satisfaisant comme le montre son très faible ferromagnétisme.

Les mélanges oxyde-sulfate ont été réalisés par broyage prolongé des produits purs dans un mortier d'agate. Afin d'éviter l'hydratation et l'oxydation du sulfate ferreux, ces mélanges ont été effectués dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée.

2. Résultats expérimentaux. — La plupart des expériences ont été réalisées sous des balayages d'azote ou d'hélium dont les débits étaient de l'ordre de 10 l/h et avec des échantillons dont la masse n'excédait pas 40 mg. Les mélanges oxyde-sulfate généralement utilisés contenaient 2 moles d'oxyde pour 1 mole de sulfate, soit 48,6 % d'oxyde.

a. Analyse thermogravimétrique et bilan réactionnel. — Les courbes d'analyse thermogravimétrique en montée linéaire de température montrent que la température d'attaque apparente de $FeSO_4$ par FeO dépend très sensiblement de la vitesse de chauffage. De 445°C pour une vitesse de chauffe de 100°C/h cette température passe à 465°C pour une vitesse de chauffe de 200°C/h. Dès que la réaction a débuté, elle se poursuit en s'accélérant très rapidement. Dans le cas de mélange à 48,6 % de FeO, la courbe thermogravimétrique a l'allure représentée sur la figure. L'analyse aux rayons X montre que le produit final est essentiellement constitué par

l'oxyde magnétique Fe_3O_4, ce qui permet d'écrire que le bilan de la réaction (dont nous verrons ultérieurement le mécanisme) est



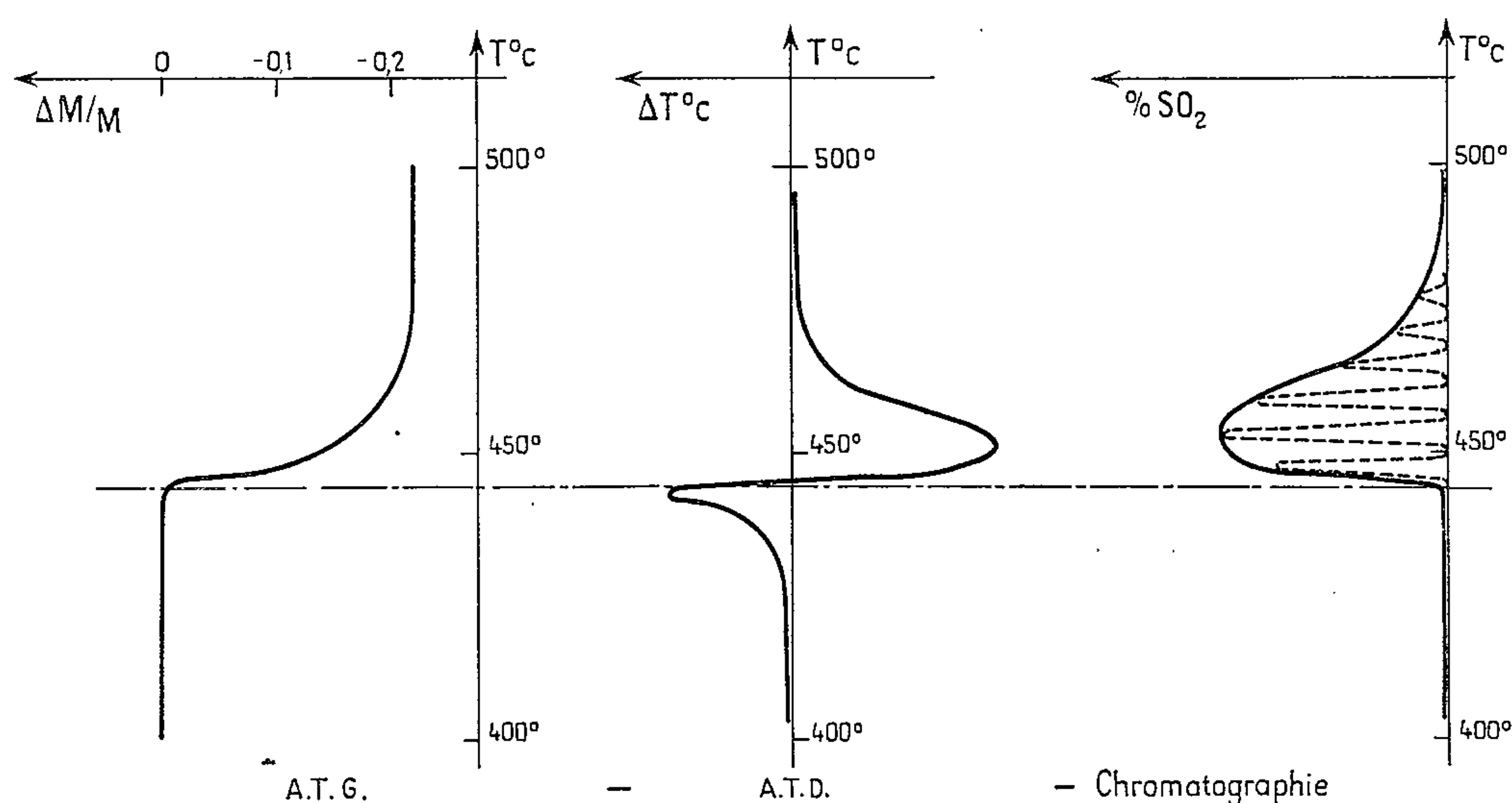
$$(I) \qquad 2\,FeO + FeSO_4 \rightarrow Fe_3O_4 + SO_2.$$

Dans le cas de mélange riche en sulfate, la courbe d'analyse thermogravimétrique ne présente plus la régularité précédente. Son allure est modifiée par l'existence d'un pseudo-palier de masse qui correspond, d'une part à la cessation de la réaction (I), d'autre part à l'intervention de la réaction de la magnétite sur le sulfate excédentaire selon un schéma indiqué dans une étude antérieure ([6]) :



$$FeSO_4 + Fe_3O_4 \rightarrow 2\gamma\text{-}Fe_2O_3 + SO_2,$$

γ-Fe_2O_3 pouvant d'ailleurs se transformer en α-Fe_2O_3 sous l'action de la température.



b. Analyse chromatographique. Analyse thermique différentielle. — L'analyse chromatographique des gaz montre que l'anhydride sulfureux est la seule phase volatile qui se forme au cours de la réaction de l'oxyde ferreux sur le sulfate. Ce résultat confirme donc le schéma (I).

Les courbes d'analyse thermique différentielle, quelle que soit la vitesse de montée en température utilisée, ont toutes l'allure représentée par la figure. Elles mettent en évidence que l'action de FeO sur $FeSO_4$ se réalise selon un processus complexe, comprenant une première étape exothermique à laquelle vient ensuite se superposer une seconde étape fortement endothermique.

L'utilisation simultanée des deux précédentes techniques permet, en outre, de préciser que le dégagement de SO_2 débute au moment où l'effet thermique s'inverse au sein de l'échantillon. De sorte qu'on peut conclure que le premier processus exothermique correspond aux instants

qui précèdent la perte de masse de l'échantillon alors que le processus endothermique correspond à une réaction entraînant une perte de masse du système.

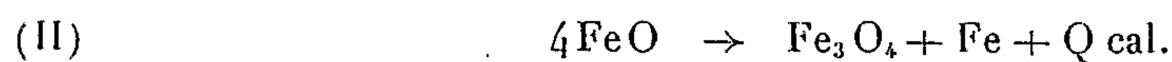
c. Analyse radiocristallographique. — Cette analyse réalisée pour divers taux d'évolution des mélanges oxyde-sulfate à 48,6 % d'oxyde montre :

— qu'en fin de réaction il n'existe qu'une seule phase : la magnétite Fe_3O_4;

— qu'au moment où la perte de masse s'amorce, la phase FeO a pratiquement disparu du mélange. Les seules traces encore présentes montrent d'ailleurs qu'il y a eu accroissement du paramètre de cette phase. Résultat qui est en accord avec ce qu'on sait sur le mécanisme de décomposition du protoxyde de fer [(7), (8)]. Corrélativement à la disparition de FeO, la phase Fe_3O_4 apparaît sur les diagrammes de rayons X, alors que la phase fer en reste absente. Cette anomalie pourrait faire douter de la décomposition de l'oxyde ferreux. Mais aux températures où elle s'effectue, le fer libéré est susceptible de réagir sur le sulfate ferreux présent pour donner de la magnétite et du monosulfure de fer (6). Bien que le spectre du sulfure soit également absent des diagrammes de rayons X, on ne peut cependant pas conclure à l'inexistence de cette phase car il y a deux raisons pour que FeS passe inaperçu aux rayons X : sa faible concentration, son état de dispersion qui peut le rendre amorphe. Nous verrons d'ailleurs dans l'ultime paragraphe les preuves de son existence.

d. Interprétation des résultats expérimentaux. — L'action de FeO sur $FeSO_4$ peut, en conséquence, se schématiser ainsi :

1° Décomposition du protoxyde de fer suivant le processus décrit par G. Chaudron (4) et qu'on représente sans tenir compte de la non-stœchiométrie de FeO, par



$$\text{(II)} \qquad 4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe + Q \text{ cal.}$$

2° A partir de 380°C environ, réaction du fer sur le sulfate (6) suivant l'équation



$$\text{(III)} \qquad 3Fe + FeSO_4 \rightarrow Fe_3O_4 + FeS + Q \text{ cal}$$

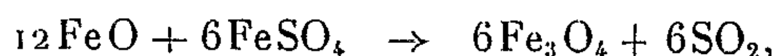
avec accélération de la transformation (II). L'ensemble de ces deux réactions constituant la première étape exothermique précédemment citée.

3° Réaction du sulfure sur le sulfate selon un processus endothermique (6) qu'on peut écrire



$$\text{(IV)} \qquad FeS + 5FeSO_4 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 6SO_2 - Q \text{ cal.}$$

En multipliant par 3 les coefficients de l'équation (II) et en ajoutant, membre à membre, les équations (II), (III) et (IV), on trouve finalement que



$$12FeO + 6FeSO_4 \rightarrow 6Fe_3O_4 + 6SO_2,$$

équation identique à l'équation (I).

3. DISCUSSION. — Bien que l'analyse aux rayons X n'ait pas mis en évidence l'existence transitoire de la phase FeS, plusieurs faits l'établissent de façon certaine :

— d'abord l'exothermicité non négligeable qui accompagne la disparition de FeO : en effet, la quantité de chaleur dégagée au cours de la décomposition (II) n'est pas suffisante pour expliquer l'ampleur du signal thermique enregistré. Seule l'intervention d'une réaction très exothermique comme la réaction (III) peut en apporter une justification;

— ensuite, la rapidité avec laquelle FeO se décompose : anomalie qui peut trouver son origine dans la disparition de la phase fer au fur et à mesure de sa formation;

— enfin, le dosage des mélanges oxyde-sulfate, trempés juste au moment de leur perte de masse : ces dosages décèlent, d'une part, un déficit en sulfate de l'ordre de 10 à 15 % par rapport au sulfate initial, d'autre part l'existence de quantités non négligeables de sulfure dont la teneur correspond, aux erreurs d'expérience près, à la transformation selon l'équation (III) du sulfate manquant.

Un certain nombre d'expériences en isotherme ont été réalisées dans un domaine de température inférieure à la température de décomposition de $FeSO_4$ ($< 510^{\circ}C$). Elles montrent que le processus d'attaque du sulfate par FeO est identique à celui que nous venons d'analyser dans le cas d'attaques effectuées en montée linéaire de température.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) J. KENDALL et A. W. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 979.
(2) P. L. GUNTHER et H. REHAAG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 243, 1939, p. 60-68.
(3) JETTE et F. FOOTE, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933 *a*, p. 29.
(4) G. CHAUDRON, *Ann. Chim.*, 16, 1921, p. 221-281.
(5) J. BÉNARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 16, 1949, p. D. 109.
(6) G. PANNETIER et G. BUGLI, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 156.
(7) J. BÉNARD et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1336.
(8) G. CHAUDRON et J. BÉNARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 16, 1949, p. 117.

(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie X,
12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques propriétés des trithiocarbonates de potassium, de rubidium et de césium.* Note (*) de MM. **Pierre Silber**, **Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les domaines de stabilité des solides nouveaux Rb_2CS_3, Rb_2CS_3, H_2O, Cs_2CS_3 (deux variétés cristallines) et Cs_2CS_3, H_2O, sont délimités par tensiométrie. L'action sur K_2CS_3, Rb_2CS_3 et Cs_2CS_3, de l'oxygène sec et celle de la vapeur d'eau exempte d'oxygène sont étudiées; on recueille du sulfate neutre en atmosphère d'oxygène et du sulfure monométallique en atmosphère de vapeur d'eau.

Après les trithiocarbonates de sodium et de potassium [(1), (2)], nous avons isolé ceux de rubidium et de césium, Rb_2CS_3 et Cs_2CS_3. Leur préparation utilise une solution d'hydroxyde alcalin dans l'alcool éthylique absolu. Cette solution est saturée d'hydrogène sulfuré par barbotage de gaz. Puis on ajoute du sulfure de carbone en excès. Les trithiocarbonates alcalins, assez peu solubles dans l'alcool, précipitent.

Le sel anhydre de rubidium préparé de la sorte est de couleur orange. Dans le cas du sel de césium, deux variétés cristallines bien différenciées par leur diagramme Debye-Scherrer sont obtenues suivant les conditions opératoires. L'une, de couleur rose pâle, a un aspect floconneux et se forme en milieu exempt d'eau. L'autre, d'un rose intense plus ou moins prononcé et d'aspect microcristallin, résulte de la déshydratation sous vide d'un produit précipité d'une solution alcoolique renfermant un peu d'eau (2 à 3 % en volume). La déshydratation de l'hydrate dont il sera question plus loin fournit toujours cette seconde variété cristalline à laquelle se rapportent les propriétés que nous avons étudiées. Remarquons que les deux variétés de trithiocarbonate anhydre de césium, et leur mode d'obtention, rappellent les variétés jaune et mauve du sel de potassium K_2CS_3 (2).

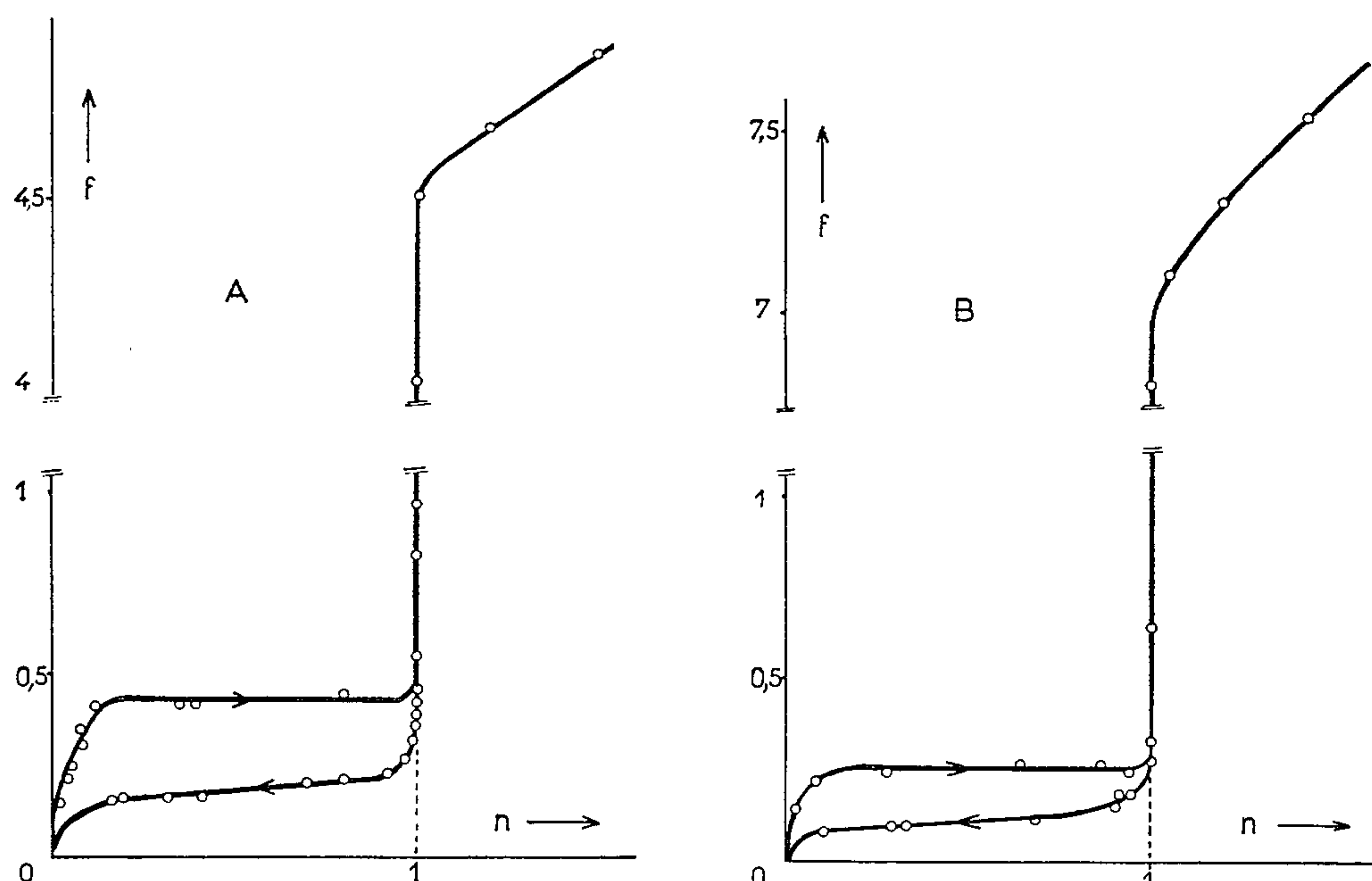
Sous vide, les sels Rb_2CS_3 et Cs_2CS_3 sont stables jusqu'à la température de leur fusion. La fusion n'est d'ailleurs pas franche et se produit vers 340°C pour le sel de rubidium et 385°C pour le sel de césium. Après fusion, des réactions complexes interviennent, qui laissent un résidu noir dont la constitution n'a pas été précisée. Il y a donc analogie avec le trithiocarbonate de potassium, mais différence avec celui de sodium à partir duquel du sulfure dimétallique pur peut être préparé.

Sous oxygène sec, les trois solides K_2CS_3, Rb_2CS_3 et Cs_2CS_3 restent inaltérés jusqu'à une température où l'oxydation se manifeste par une réaction assez violente qui s'accompagne parfois de projections. La température initiale de ce phénomène s'élève avec l'augmentation du rayon du cation : 180°C pour K_2CS_3, 220°C pour Rb_2CS_3 et 245°C pour Cs_2CS_3. Cette oxydation fournit du sulfate neutre.

L'hydratation des trithiocarbonates de rubidium et de césium par la vapeur d'eau a été étudiée au moyen des techniques éprouvées avec les sels correspondants de sodium et de potassium [(1), (2)]. Deux hydrates

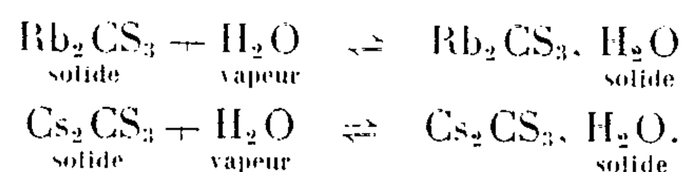
ont été isolés ainsi : Rb_2CS_3, H_2O de couleur rouge brique et Cs_2CS_3, H_2O de couleur rose violacée. A 20°C, le domaine de stabilité du premier correspond à des tensions de vapeur d'eau allant de 0,45 à 4,5 mm de mercure, celui du second à des tensions allant de 0,25 à 7 mm de mercure; au-dessus d'une tension de 4,5 ou de 7 mm, les sels de rubidium ou de césium, respectivement, entrent en déliquescence.

Les deux variétés cristallines du sel de césium anhydre donnent le même monohydrate. Notre étude tensiométrique ne concerne que les phénomènes réversibles entre cet hydrate et la variété anhydre rose intense.



Isotherme 20°C; tension f en fonction de la composition de la fraction condensée exprimée en moles d'eau n par mole de sel anhydre. A, système $Rb_2CS_3\text{-}H_2O_{vap}$; B, système $Cs_2CS_3\text{-}H_2O_{vap}$.

Partant des sels anhydres, les équilibres d'hydratation s'établissent assez rapidement en vase clos et correspondent à une tension fixe pour une température donnée, ce qui est conforme à l'univariance pour chacun des deux systèmes



$$\underset{\text{solide}}{Rb_2CS_3} + \underset{\text{vapeur}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{Rb_2CS_3,\ H_2O}$$

$$\underset{\text{solide}}{Cs_2CS_3} + \underset{\text{vapeur}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{Cs_2CS_3,\ H_2O}.$$

Mais une hystérésis apparaît lors de la déshydratation isotherme des hydrates. La figure en donne un exemple à 20°C. Les deux hydrates se maintiennent sous des tensions inférieures à celles qui caractérisent leur formation respective par hydratation du sel anhydre. Puis, les tensions mesurées décroissent avec la teneur en eau des mélanges solides. Le sel de rubidium anhydre s'obtient ainsi à la suite d'une série de tensions décroissantes de valeur moyenne 0,18 mm de mercure alors que son hydratation s'effectue sous la tension fixe 0,43 + 0,02 mm (*fig.* A), celui de

césium à la suite d'une série de valeur moyenne 0,10 mm alors que son hydratation s'effectue sous la tension fixe 0,25 + 0,02 mm (*fig.* B).

Ces anomalies ainsi que la différence de vitesse constatée entre hydratation et déshydratation n'impliquent pas, à notre avis, l'intervention d'une phase nouvelle supplémentaire ou de solutions solides. En effet, dans chacun des deux systèmes examinés, les diagrammes X de poudre de mélanges dont la teneur moyenne en eau est comprise entre 0 et 1 mole par mole de sel anhydre sont identiques à ceux de mélanges de sel anhydre et de monohydrate, lors de l'hydratation comme lors de la déshydratation.

Dans la mesure où la fusion des hydrates ou bien leur déliquescence sont évitées, il suffit de chauffer Rb_2CS_3, H_2O ou Cs_2CS_3, H_2O, et aussi l'hydrate K_2CS_3, H_2O, pour régénérer les différents sels anhydres purs. En absence d'oxygène, ces solides anhydres sont inertes à la vapeur d'eau jusqu'à 180, 185 et 200°C respectivement pour les sels de potassium de rubidium et de césium. Au-dessus de ces températures, la vapeur d'eau, amenée sur les solides par un courant d'azote pur, réagit selon



$$M_2CS_3 + 2H_2O \rightarrow 2MSH + H_2S\nearrow + CO_2\nearrow$$

Analyse radiocristallographique, variation de poids et analyse chimique portant sur le résidu solide et sur les gaz dégagés montrent que cette réaction est totale lorsque les expériences sont terminées aux températures suivantes : 285, 350 et 400°C respectivement pour les sels de potassium, de rubidium et de césium.

Les distances interréticulaires, en angströms, et les intensités relatives des raies principales des diagrammes Debye-Scherrer des composés nouveaux se répertorient comme suit :

— Rb_2CS_3 : 3,75 (80); 3,587 (70); 3,545 (50); 3,015 (100); 2,900 (50); 2,837 (70); 2,642 (35); 2,307 (35); 1,579 (40).

— Rb_2CS_3, H_2O : 3,95 (20); 3,53 (65); 3,398 (20); 3,335 (25); 3,118 (100); 3,005 (30); 2,864 (70); 2,744 (80); 2,473 (30); 2,164 (20); 1,591 (20).

— Cs_2CS_3 rose pâle : 4,57 (55); 3,515 (100); 3,056 (45); 2,657 (45); 2,290 (25); 2,111 (25); 1,967 (25); 1,834 (45).

— Cs_2CS_3 rose intense : 4,46 (30); 3,66 (30); 3,476 (85); 3,335 (100); 3,130 (80); 2,940 (50); 2,533 (25); 2,247 (25); 2,097 (25).

— Cs_2CS_3, H_2O : 4,11 (95); 3,90 (25); 3,86 (25); 3,66 (45); 3,252 (100); 2,919 (25); 2,900 (20); 2,390 (25); 2,336 (30).

Les données ci-dessus négligent les raies d'intensité faible, plus ou moins nombreuses, et qui ne présentent généralement pas d'intérêt pour l'identification.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) SILBER et MAURIN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 602; MAURIN, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 1221.

(2) MAURIN et SILBER, *Revue de Chimie minérale*, 1, 1964, p. 99.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse de la dihydrojasmone.* Note (*) de Mme **Emmanuel Gordon**, Mlle **Françoise Martens** et M. **Henry Gault**, présentée par M. Georges Champetier.

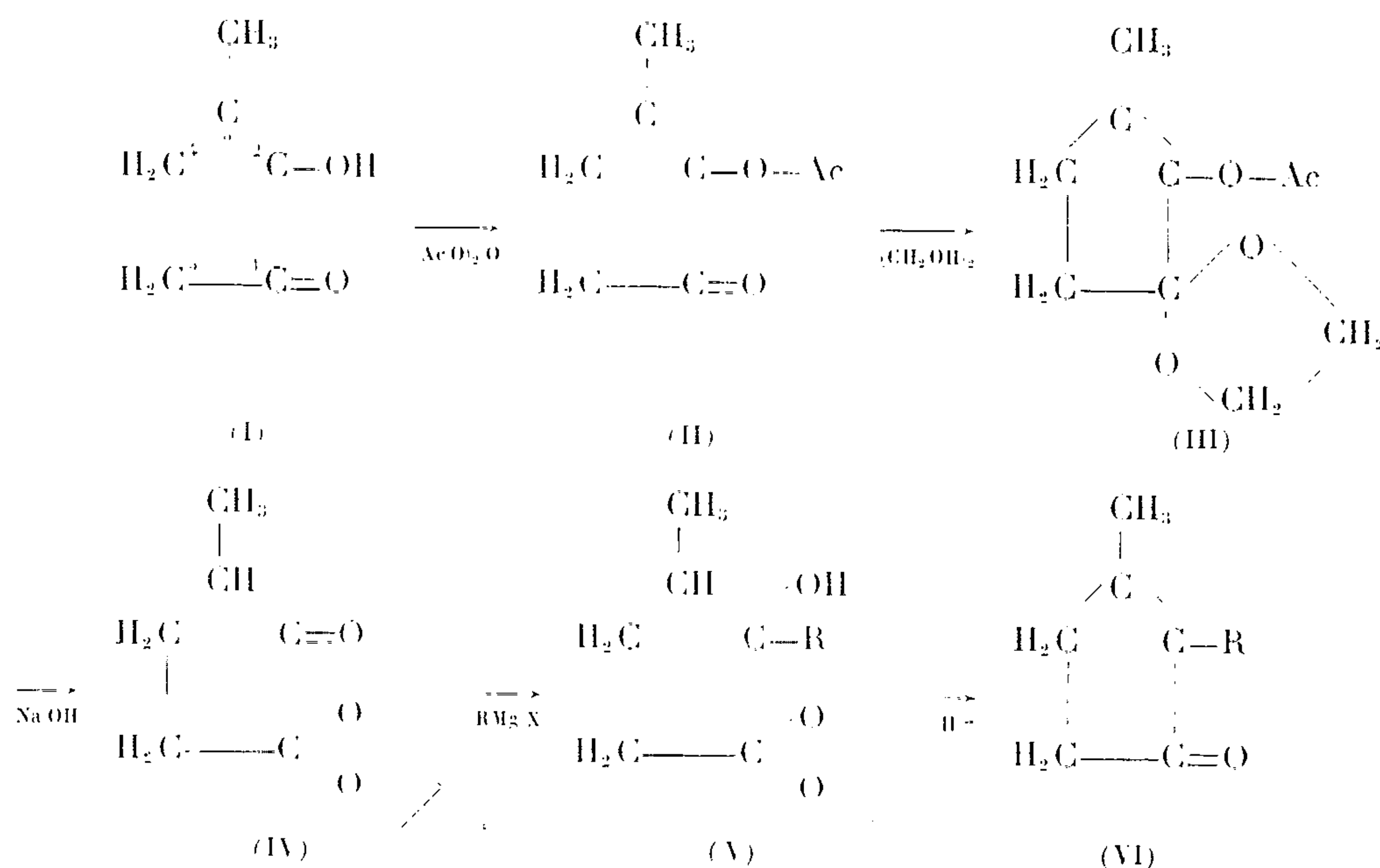
Les auteurs exposent une nouvelle synthèse de la dihydrojasmone à partir de la méthylcyclopenténolone, sous-produit de la distillation du bois.

Un article de Erickson et Collins [1] sur une nouvelle synthèse de la dihydrojasmone (VI) nous incite à publier dès maintenant les premiers résultats de l'étude que nous avons récemment entreprise dans le même domaine.

Le but de nos recherches était de trouver une nouvelle voie de synthèse de la dihydrojasmone à partir d'une cyclopenténone ayant une structure analogue, la méthylcyclopenténolone (I), contenue dans les goudrons de distillations du bois et reproduite synthétiquement par divers auteurs [2].

Nous avons cherché à bloquer la fonction cétone en 1; en effet, il y avait tout lieu de penser que ce blocage déplacerait l'équilibre céto-énolique du carbonyle 2 en faveur de la forme cétonique qui pourrait alors être alcoylée normalement par un dérivé organomagnésien.

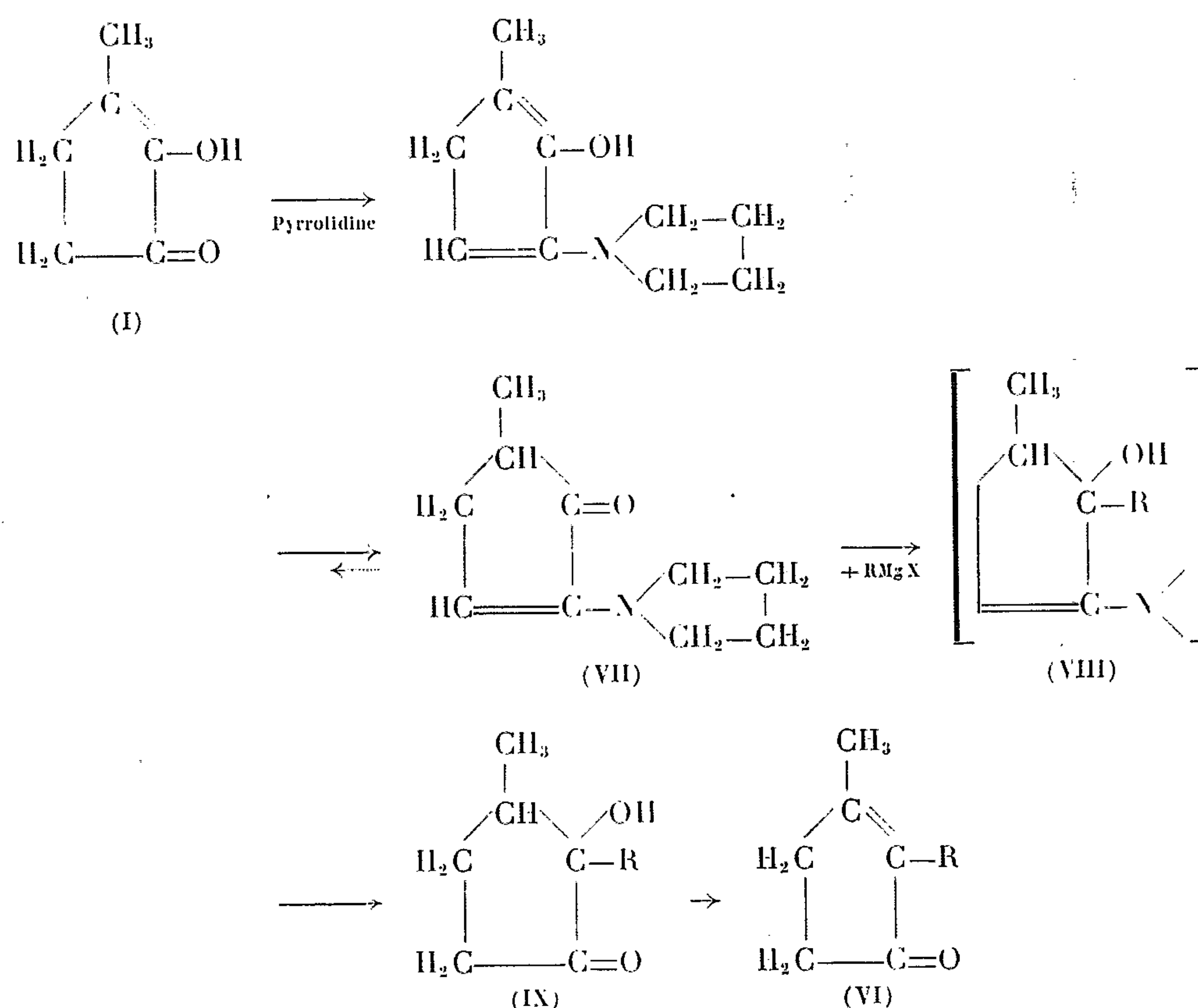
Le processus réactionnel — identique à celui de Erickson et Collins — que nous avions commencé à mettre en œuvre, était le suivant :



Pas plus que Erickson et Collins, nous n'avons réussi à préparer directement le dioxolane par chauffage de l'ester (II) avec l'éthylèneglycol, en présence de petites quantités d'acides *p*-toluène sulfonique. On obtient

en fait un mélange de mono- et de diacétate d'éthylèneglycol, provenant d'une *trans*-estérification entre le glycol et l'ester (II). Mais tandis que ces auteurs obtiennent les résultats escomptés en employant un époxyde nous avons réalisé le blocage par formation d'une énamine (VII). Les amines réagissant avec les formes cétoniques et non avec les formes énoliques, la préparation de l'acétate devient inutile, ce qui permet de supprimer deux étapes de la synthèse envisagée tout d'abord.

La méthode que nous avons mise au point peut donc être schématisée comme suit :



Le composé (VIII) n'a pas été isolé, la fonction énamine étant hydrolysée en même temps que le complexe magnésien, on obtient, en réalité, le cétol (IX).

N-*pyrrolidino*-1 *méthyl*-3 *cyclopenténone* (VII). — On chauffe à reflux, dans un ballon muni d'un appareil de Dean-Stark, un mélange de 22,4 g (0,2 mol) de méthylcyclopenténolone anhydre et de 19 g (0,24 mol) de pyrrolidine dans 300 ml de benzène sec. Quand on a recueilli la quantité théorique d'eau, on évapore le benzène sous pression réduite et distille sous vide le résidu obtenu. On obtient 30 g (Rdt 90 %) d'énamine ($É_{20}$ 138-140°) dont la structure a été établie par R. M. N. : présence

d'un proton sur un carbone vinylique au voisinage d'un CH_2 à $\delta = 5,62$ (triplet) et d'un CH_3 à $\delta = 1,13$ (doublet), indiquant l'enchaînement $CH_3—CH$.

Le spectre infrarouge montre une bande forte à 1600 cm⁻¹ (double liaison conjuguée), fréquence qu'on peut attribuer à la double liaison d'une énamine dérivée d'une cétone cyclique [3] et une autre bande forte à 1690 cm⁻¹ (carbonyle conjugué). L'absence de bande OH vers 3 500 cm⁻¹ nous confirme la forme cétonique du carbonyle.

$C_{10}H_{15}ON$, calculé %, C 72,78; H 9,16; N 8,49; trouvé %, C 72,16; H 9,73; N 8,70.

Hydroxy-2 *amyl*-2 *méthyl*-3 *cyclopentanone* (IX) ($R=C_5H_{11}$). — On ajoute à une solution éthérée froide de bromure de *n*-amylmagnésium (0,18 mol), une solution dans l'éther anhydre de 30 g (0,18 mol) de l'énamine précédente. L'addition est effectuée goutte à goutte avec agitation et de façon à maintenir un léger reflux. Quand toute l'énamine a été introduite, on abandonne le mélange pendant 12 h à la température ordinaire et on l'hydrolyse par une solution concentrée de chlorure d'ammonium. Après évaporation de l'éther, on distille sous vide le résidu obtenu. On recueille 20 g (Rdt 65 %) d'un liquide ($É_{18}$ 130-132°) qui ne contient plus d'azote et dont l'analyse élémentaire et le spectre infrarouge correspondent au cétol (IX).

$C_{11}H_{20}O_2$, calculé %, C 71,8; H 10,9; trouvé %, C 71,80; H 10,56.

Spectre infrarouge. Bande forte à 1730 cm⁻¹ (C=O), bande forte à 3 400 (OH).

n-*Amyl*-2 *méthyl*-3 *cyclopentène*-2 *one*-1 *dihydrojasmone* (VI) ($R=C_5H_{11}$). — Le cétol (IX) perd une molécule d'eau par chauffage pendant une dizaine d'heures dans de l'acide sulfurique dilué. En opérant à froid, on retrouve le cétol inchangé.

Après extraction à l'éther de la solution sulfurique, on lave la solution éthérée à l'eau, puis on la sèche sur sulfate de sodium. Par évaporation de l'éther et distillation du résidu, on obtient 60 % de dihydrojasmone, ($É_{18}$ 124-125°); 2.4-dinitrophénylhydrazone, F 121° (Maquenne). Litt. 122°.

$C_{11}H_{18}O$, calculé %, C 79,5; H 10,8; trouvé %, C 79,42; H 10,64.

n_D^{22} 1,4752. Litt. n_D^{20} 1,4760.

Le spectre infrarouge possède une bande à 1690 cm⁻¹ indiquant un carbonyle conjugué et une bande à 1645 cm⁻¹ attribuable à la double liaison, en accord avec les observations de Erickson et Collins.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) J. L. E. Erickson et F. E. Collins Jr., *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1050.

(2) E. Urion, *Ann. Chim.*, (11), 1, 1934, p. 5; H. Gault et Burkhard, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1416; G. Hesse et K. W. F. Bockmann, *Ann.*, 563, 1949, p. 37.

(3) G. Opitz, *Ann.*, 623, 1959, p. 112.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, C. N. R. S., rue Dunant, Thiais, Seine.*)

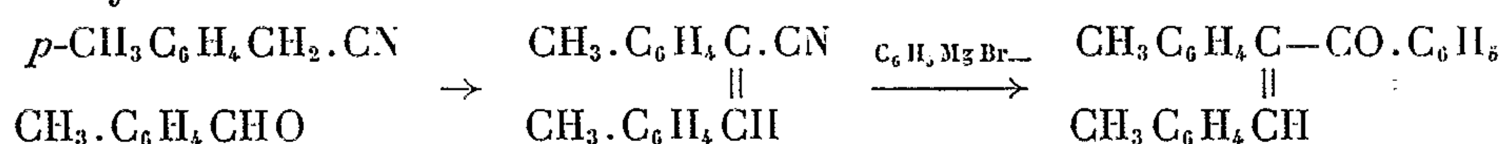
CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des anhydrides diarylmaléiques avec le benzène et nouvelle méthode de synthèse des anhydrides monoarylmaléiques.* Note (*) de M. **Joseph Hoch** et Mme **Ruaudel-Teixier** [1], présentée par M. Georges Champetier.

Les anhydrides diarylmaléiques se condensent difficilement avec le benzène en présence de $AlCl_3$ pour donner avec des rendements médiocres des acides β-benzoyl α, β-diarylacryliques. La préparation des anhydrides monoarylmaléiques peut être effectuée en faisant agir $Br.CH_2COOC_2H_5 + Zn$ sur les aroylformiates d'éthyle, saponification et traitement des oxyacides obtenus par l'anhydride acétique.

La condensation de l'anhydride succinique avec le benzène en présence de $AlCl_3$ est connue depuis fort longtemps. Par contre, celle de l'anhydride maléique et surtout celle des anhydrides monoarylmaléiques ne sont connues que depuis peu. A notre connaissance, aucune tentative n'a été faite pour condenser les anhydrides diarylmaléiques avec les carbures benzéniques.

Nous avons entrepris ce travail afin de préparer quelques acides qu'on pouvait espérer obtenir par cette voie et qui nous intéressaient en vue d'autres synthèses.

Nous avons fait agir les anhydrides : diphényl (I) di-*p*-tolyl (II) et di-*m*-tolylmaléiques (III) sur le benzène en présence de $AlCl_3$ et constaté qu'avec chacun d'eux il fallait changer les conditions expérimentales. Avec (I) nous avons chauffé 1/50 mol d'anhydride dissous dans 15 ml de benzène anhydre et 1/25 mol de $AlCl_3$, pendant 6 h au doux reflux. Ensuite on verse sur glace chlorhydrique, on décante la couche benzénique, on la lave avec NaOH très dilué et finalement on acidule les solutions alcalines de lavages réunies par HCl. Le produit jaune orangé qui précipite est recristallisé dans l'alcool, F 172°. Sa composition centésimale indique que c'est le produit attendu, c'est-à-dire l'acide diphényl-1.2 benzoyl-2 acrylique (IV), Rdt 45 %. (II) (1/50 mol + 1/3 mol $AlCl_3$ + 50 ml benzène, 90 mn à 60°) donne l'acide di-*p*-toyl-1.2 benzoyl-2 acrylique (V), F 192°, Rdt 40 %. (III) fournit sous les mêmes conditions que (II) plus 6 jours de contact à froid, l'acide di-*m*-tolyl-1.2 benzoyl-2 acrylique, F 148-150°, Rdt 35 % (VI). En plus de l'acide précipité, (II) donne encore un produit neutre $C_{23}H_{20}O$, F 130° que nous avons identifié par P. F. mélangé comme étant le diméthyl-4.4 benzoyl stilbène (VII) formé par décarboxylation de (V). Ce composé n'étant pas signalé dans la littérature, nous en avons fait la synthèse suivant le schéma :

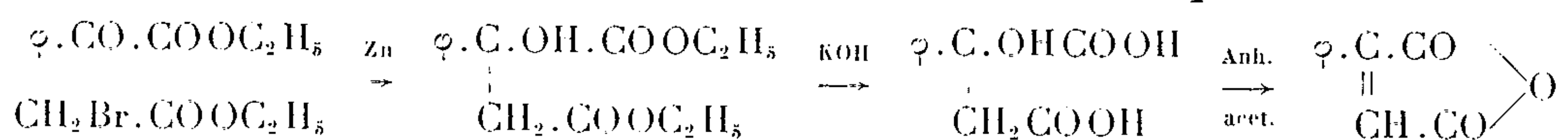


Ayant préparé ces acides benzoylarylacryliques, nous avons étudié quelques-unes de leurs propriétés chimiques. Quelles que furent les conditions employées, nous n'avons pas réussi d'obtenir une oxime. Ceci probablement à cause de l'encombrement de ces molécules.

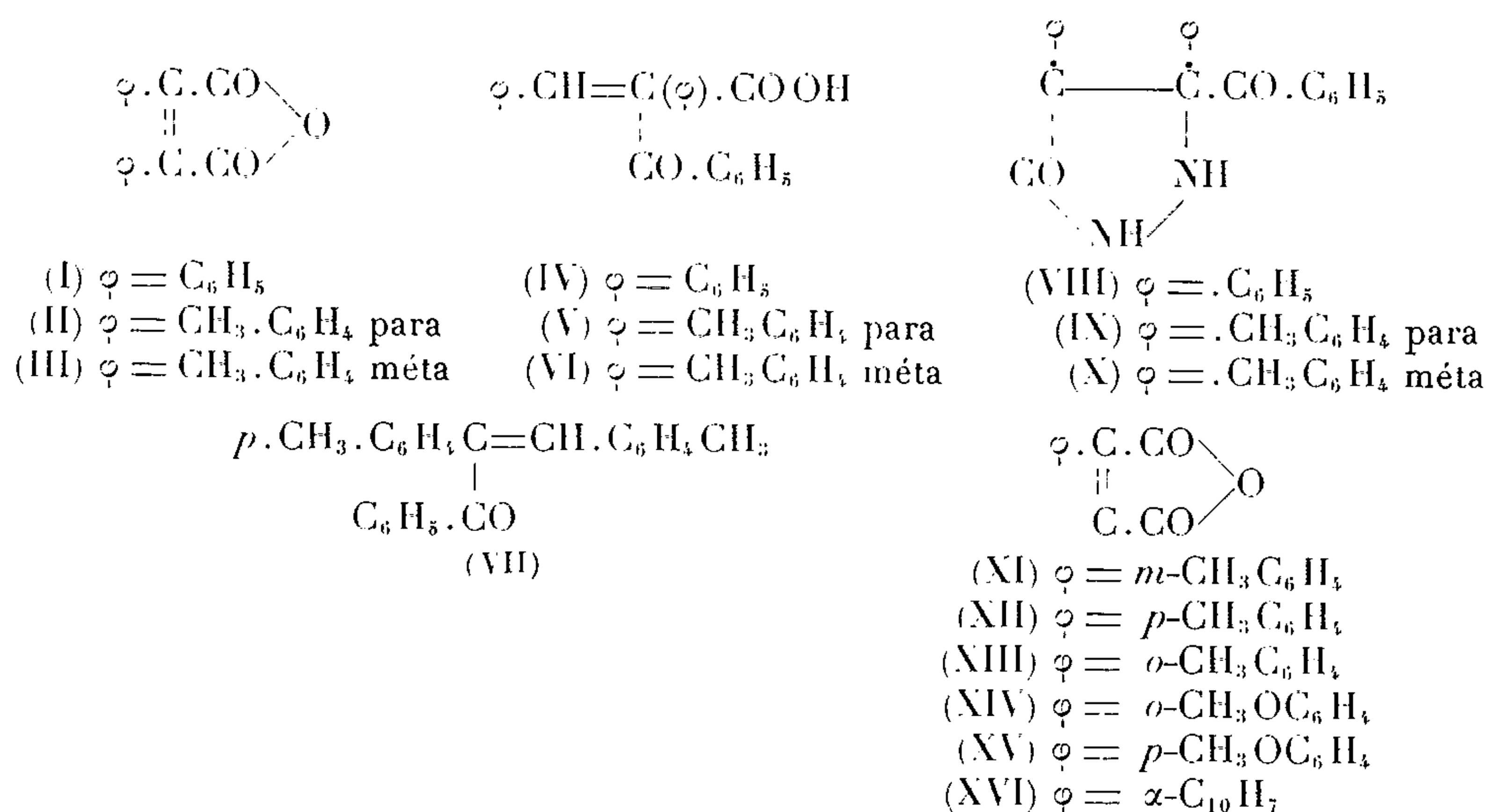
En solution alcoolique bouillante, ces acides réagissent avec l'hydrazine en donnant la réaction caractéristique des acides acryliques ([2]), c'est-à-dire il y a d'abord formation d'hydrazide qui se cyclise aux dépens de la double liaison. A partir de (IV) il se fait ainsi le diphényl-3.4 benzoyl-3 pyrazolidone-5 (VIII), F 295°. A partir de (V), la di-*p*-tolyl-3.4 benzoyl-3 pyrazolidone-5 (IX), F 300° et à partir de (VI), la di-*m*-tolyl-3.4 benzoyl-3 pyrazolidone-5 (X), F 300°.

Au début de ce travail, nous avons eu l'intention de condenser également les anhydrides monoarylmaléiques avec le benzène. La préparation de ces composés est assez difficile d'après les méthodes anciennes. Depuis peu, on a proposé des procédés plus simples ([3]), mais les rendements et surtout la pureté des produits ainsi obtenus laissent à désirer. Pour cette raison, nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse générale de ces composés. On n'obtient pas des rendements meilleurs, mais des anhydrides très purs.

Elle consiste à condenser les esters aroylformiques ([4]) avec le bromacétate d'éthyle en présence de zinc, saponifier l'oxyester formé et traiter ce dernier à l'état brut par un excès d'ahydride acétique.



Nous avons préparé ainsi les anhydrides : *m* toylmaléique F 88-90° (XI), *p*-tolylmaléique, F 108-109° (XII), *o*-tolylmaléique, F 110-112° (XIII), *o*-méthoxyphénylmaléique, F 143-144° (XIV), *p*-méthoxyphénylmaléique, F 130° (XV), et l'α-naphtylmaléique, F 116-117° (XVI).



(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) RUAUDEL-TEIXIER, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1963.

([2]) ROTHEMBURG, *J. Chem.*, 51, 1895, p. 72.

([3]) MEERWEIN, *J. Chem.*, 152, 1939, p. 237.

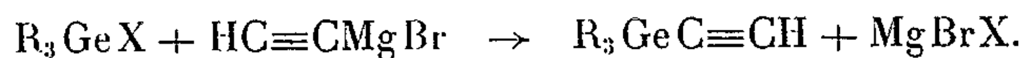
([4]) HOCH et CHOISY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3314.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et réactivité des alcoylgermanes acétyléniques vrais à longue chaîne.* Note (*) de MM. **Pierre Mazerolles**, **Michel Lesbre** et Mlle **Solange Marre**, présentée par M. Georges Champetier.

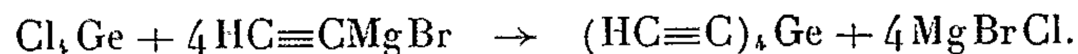
Les dérivés acétyléniques vrais du germanium à longue chaîne peuvent être obtenus soit par débromhydratation du dérivé dibromé des alcoylgermanes ω éthyléniques, soit par action de l'acétylure de sodium sur les dérivés aliphatiques ω bromés du germanium. L'action du bromure de propargyle sur les germanoorganomagnésiens conduit à un mélange d'isomères dans lequel le dérivé allénique prédomine. Les germanoalcynes vrais ont une réactivité chimique analogue à celle des alcynes isologues.

Le tributyléthynylgermanium, premier dérivé aliphatique acétylénique vrai du germanium connu, a été isolé par débromhydratation du tributyldibromo-1.2 éthylgermanium ([1]); les dérivés éthynylés sont maintenant plus facilement accessibles en utilisant le monomagnésien de l'acétylène préparé au sein du tétrahydrofuranne suivant la technique de Jones et coll. ([2]) :



$$R_3GeX + HC{\equiv}CMgBr \rightarrow R_3GeC{\equiv}CH + MgBrX.$$

En traitant le tétrachlorure de germanium par un excès de monomagnésien à basse température nous avons pu obtenir de même le tétraéthynylgermanium :



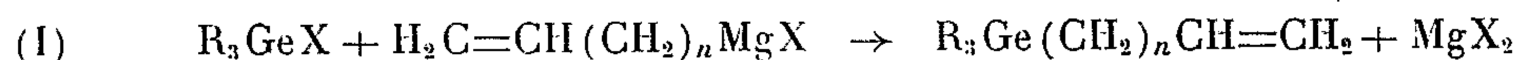
$$Cl_4Ge + 4HC{\equiv}CMgBr \rightarrow (HC{\equiv}C)_4Ge + 4MgBrCl.$$

Les dérivés propargyliques sont facilement préparés par action d'un halogénure d'alcoylgermanium sur le bromure de propargylmagnésium. Il se forme également au cours de cette réaction l'isomère allénique correspondant, difficilement séparable par distillation fractionnée ou par chromatographie en phase gazeuse.

Trois méthodes peuvent être envisagées pour obtenir les dérivés aliphatiques acétyléniques vrais du germanium à longue chaîne :

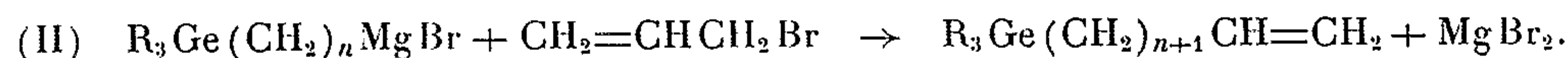
A. — Par débromhydratation du dérivé dibromé d'un alcoylgermane ω éthylénique.

Les alcoylgermanes ω éthyléniques à longue chaîne peuvent être obtenus soit par action d'un halogénure d'alcoylgermanium sur un organomagnésien éthylénique



$$\text{(I)} \quad R_3GeX + H_2C{=}CH(CH_2)_nMgX \rightarrow R_3Ge(CH_2)_nCH{=}CH_2 + MgX_2$$

soit par action du bromure d'allyle sur un germanoorganomagnésien ([3]) :

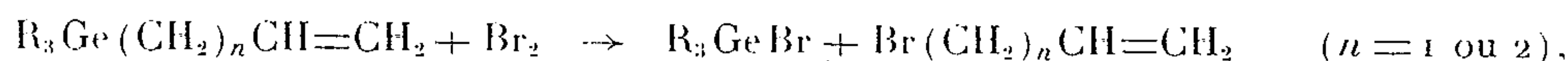


$$\text{(II)} \quad R_3Ge(CH_2)_nMgBr + CH_2{=}CHCH_2Br \rightarrow R_3Ge(CH_2)_{n+1}CH{=}CH_2 + MgBr_2.$$

La réaction (I) est particulièrement avantageuse pour $n = 2$ et 3, les bromures éthyléniques étant facilement accessibles à partir de l'oxyde d'éthylène et de l'alcool tétrahydrofurfurylique respectivement [([4]) à ([7])].

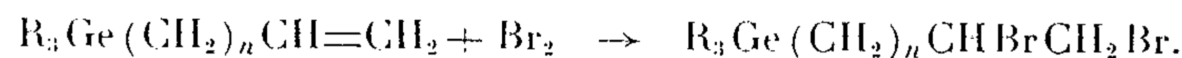
La réaction (II) est générale pour $n > 3$.

Contrairement aux dérivés allyliques et buténiques dont la chaîne est clivée par le brome :



$$R_3Ge(CH_2)_nCH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow R_3GeBr + Br(CH_2)_nCH{=}CH_2 \qquad (n = 1 \text{ ou } 2),$$

les alcoylgermanes éthyléniques fixent quantitativement le brome à basse température :



$$R_3Ge(CH_2)_nCH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow R_3Ge(CH_2)_nCHBrCH_2Br.$$

La débromhydratation de ces dibromures par la potasse alcoolique, l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide ou en milieu xylénique, conduit aux dérivés acétyléniques attendus. Seule la dernière méthode donne directement un produit chromatographiquement pur. Dans les deux autres cas il se forme un faible pourcentage d'isomères qui nécessite une purification de l'alcyne par précipitation sous forme de sel cuivreux et régénération par une solution concentrée de cyanure de potassium.

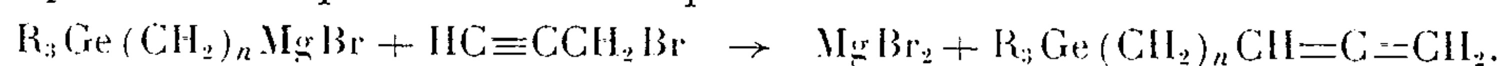
B. — J. F. Normant a montré qu'en présence d'hexaméthylphosphotriamide les halogénures d'alcoyle lourds réagissent facilement sur l'acétylure de sodium pour conduire aux alcynes vrais correspondants ([8]). Cette réaction peut être étendue aux dérivés aliphatiques ω bromés du germanium :



$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4Br + HC{\equiv}CNa \xrightarrow{HMPT} (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4C{\equiv}CH + NaBr.$$

Le rendement atteint 60 % mais le produit renfermant une faible quantité d'isomère allénique (bande d'absorption dans l'infrarouge à 1950 cm^{-1}) doit être purifié par voie chimique.

C. — Le bromure de propargyle réagit vivement sur les germanoorganomagnésiens; il se forme un mélange de dérivé acétylénique vrai et d'isomère allénique dans lequel ce dernier prédomine :

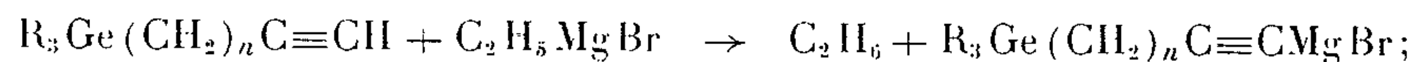


$$R_3Ge(CH_2)_nMgBr + HC{\equiv}CCH_2Br \rightarrow MgBr_2 + R_3Ge(CH_2)_nCH{=}C{=}CH_2.$$

Le dérivé allénique peut être obtenu chromatographiquement pur en éliminant le dérivé acétylénique vrai par une solution alcoolique de nitrate d'argent.

A l'exception du tétraéthynylgermanium qui est un solide cristallisé détonant violemment au choc et au frottement, les germanoalcynes vrais actuellement connus sont des liquides stables distillant sans décomposition. Du point de vue chimique ces dérivés présentent une réactivité voisine de celle des alcynes vrais isologues :

— par action sur le bromure d'éthylmagnésium on observe un dégagement d'éthane et la formation d'un germanoorganomagnésien acétylénique, point de départ de nombreuses synthèses :

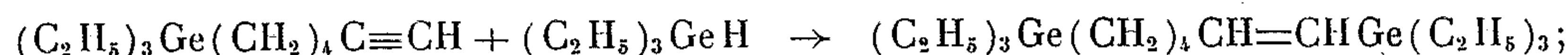


$$R_3Ge(CH_2)_nC{\equiv}CH + C_2H_5MgBr \rightarrow C_2H_6 + R_3Ge(CH_2)_nC{\equiv}CMgBr;$$

— les solutions de chlorure cuivreux ammoniacal et de nitrate d'argent alcoolique donnent des précipités d'alcynures; cette réaction est mise à profit pour séparer de façon rigoureuse les dérivés acétyléniques vrais de leur isomère allénique.

On peut observer également des réactions d'addition :

— les hydrures d'alcoylgermanium conduisent facilement, en présence de catalyseur, au digermane éthylénique :



$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4C{\equiv}CH + (C_2H_5)_3GeH \rightarrow (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4CH{=}CHGe(C_2H_5)_3;$$

— en présence de sulfate mercurique on peut passer du dérivé acétylénique à la cétone correspondante :



$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3C{\equiv}CH + OH_2 \rightarrow (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3COCH_3.$$

Les constantes physiques et les résultats d'analyse des nouveaux dérivés préparés au cours de cette étude sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	É			Analyse.			
				C %		H %	
	(°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	calculé.	trouvé.	calculé.	trouvé.
$(HC{\equiv}C)_4Ge$	F 94	–	–	55,63	55,54	2,33	2,23
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_2CH{=}CH_2$	$86/_{17}$	1,4587	0,9888	55,89	55,95	10,32	10,25
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3CH{=}CH_2$	$93/_{12}$	1,4597	0,9785	57,72	57,69	10,57	10,48
$(C_2H_5)_3GeCH_2C(CH_3){=}CH_2$	$77/_{11}$	1,4648	0,9973	55,89	55,89	10,32	10,34
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3CHBrCH_2Br$	$123/_{0,6}$	1,5120	1,4580	33,99	34,06	6,22	6,25
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5CHBrCH_2Br$	$122/_{0,15}$	1,5079	1,3928	37,46	37,06	6,77	6,80
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3C{\equiv}CH$	$107/_{20}$	1,4643	1,0060	58,23	58,33	9,77	9,82
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4C{\equiv}CH$	$113/_{15}$	1,4644	0,9943	59,83	59,99	10,04	9,96
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5C{\equiv}CH$	$98/_{1,9}$	1,4647	0,9876	61,24	61,27	10,28	10,16
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4CH{=}C{=}CH_2$	$122/_{8}$	1,4785	0,9947	61,25	60,80	10,28	10,18
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5C{\equiv}CCH_3$	$116/_{1,6}$	1,4697	0,9787	62,51	62,89	10,49	10,57
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4C{\equiv}CCHOHC_3H_7$	$113/_{0,1}$	1,4794	1,0148	61,39	62,28	10,30	10,26
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5C{\equiv}CCOH(CH_3)_2$	$113/_{0,4}$	1,4768	1,0094	61,39	61,75	10,30	10,28
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5C{\equiv}CC(CH_3){=}CH_2$	$126/_{1,2}$	1,4848	0,9780	65,14	65,31	10,25	10,28
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3C{\equiv}CCH_2CH{=}CH_2$	$112/_{1,2}$	1,4787	0,9969	62,99	62,98	9,82	9,92
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3C{\equiv}CGe(C_2H_5)_3$	$140/_{0,8}$	1,4815	1,0780	52,94	52,86	9,41	9,38
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4CH{=}CHGe(C_2H_5)_3$	$148/_{0,8}$	1,4818	1,0614	53,82	53,94	10,04	10,11
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3COCH_3$	$139/_{26}$	1,4606	1,0507	53,95	53,94	9,88	9,76
$(CHBr{=}CBr)_4Ge$	F 131	–	–	11,83	11,95	78,73 (*)	78,59

(*) Brome %.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) P. Mazerolles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 856.

(2) E. R. H. Jones, L. Skatteböl et M. C. Whiting, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 4765.

(3) P. Mazerolles, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1481.

(4) H. Normant, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 440.

(5) Yu. Arbuzov et L. I. Khmel'nitskii, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1952, p. 766.

(6) *Organic Syntheses*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 25, 1945, p. 84.

(7) P. Gaubert, R. P. Linstead, N. H. Rydon, *J. Chem. Soc.*, 2, 1937, p. 1971.

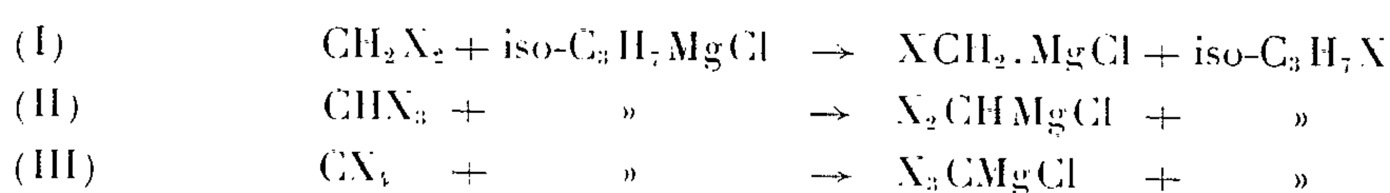
(8) J. F. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 859.

(*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'organomagnésiens porteurs des groupes magnésyle et halogène sur le même carbone.* Note (*) de M. **Jean Villieras**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit la préparation et l'emploi des magnésiens $XCH_2.MgCl$ et Cl_3CMgCl. Ce dernier peut être obtenu, soit à partir de Cl_3CBr par échange brome-MgCl, soit à partir de Cl_3CH par échange hydrogène-MgCl.

La réaction d'échange halogène-MgCl, qui nous a permis récemment de préparer des magnésiens *gem-dihalogénés* à partir des haloformes ([1]) [réaction (II)] paraît très générale. Elle a pu être étendue aux halogénures de méthylène [réaction (I)] et aux tétrahalogénures de carbone [réaction (III)] qui conduisent, respectivement, à des Grignards *gem-mono* et *gem-trihalogénés* :



(I)	CH_2X_2 + iso-C_3H_7MgCl	→	$XCH_2.MgCl$ + iso-C_3H_7X
(II)	CHX_3 + »	→	$X_2CHMgCl$ + »
(III)	CX_4 + »	→	X_3CMgCl + »

Ces nouveaux magnésiens ont un comportement normal et peuvent être utilisés en synthèse. Les tableaux I et II indiquent quelques applications.

Tableau I.

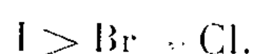
Magnésien.	Réactif.	Produit obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt (%).
ICH_2MgCl	Ph—CHO (*)	Ph—CHOH—CH_2—N(Et)$_2$	$143/_{16}$	$1,5092^{21}$	45
»	CH_3—CH=CH—CHO (*)	CH_3—CH=CH—CHOH—CH_2—N(Et)$_2$	$89/_{17}$	$1,4513^{21}$	35
»	n-C_7H_{15}—CHO (*)	n-C_7H_{15}—CHOH—CH_2—N(Et)$_2$	142-$143/_{18}$	$1,4426^{20}$	40
»	$HgCl_2$	$Hg(CH_2I)_2$	F 80	–	57
$BrCH_2MgCl$	Ph—CHO (*)	Ph—CHOH—CH_2—N(Et)$_2$	$144/_{17}$	$1,5090^{22}$	50
»	n-C_7H_{15}—CHO (*)	n-C_7H_{15}—CHOH—CH_2—N(Et)$_2$	140-$141/_{15}$	$1,4424^{20}$	47,5

(*) Les monohalohydrines brutes obtenues ont été traitées par Et_2NH; les rendements en magnésiens sont certainement très supérieurs aux valeurs indiquées.

Tableau II.

Magnésien.	Réactif.	Produit obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt (%).
Cl_3C—MgCl	Ph—CHO	Ph—CHOH—CCl_3	146-$147/_{16}$	$1,5665^{22}_{surf.}$	47,5
»	n-C_7H_{15}—CHO	n-C_7H_{15}—CHOH—CCl_3	90- $91/_{0,5}$	$1,4741^{24}$	41
»	Ph—CH_2Cl	Ph—CH_2—CCl_3	$112/_{15}$	$1,5500^{22}$	44
»	CH_3—O—CH_2Cl	CH_3—O—CH_2—CCl_3	$132/_{760}$	$1,4481^{22}$	36

La facilité de la réaction d'échange halogène-MgCl dans les halogénures de méthylène suit l'ordre



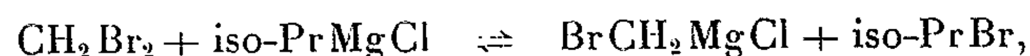
$$I > Br > Cl.$$

Les rendements indiqués dans les tableaux I et II dépendent de la stabilité des magnésiens formés et de leur insolubilité dans le milieu réactionnel; les réactions (I), (II) et (III) sont en effet équilibrées.

Stabilité. — ICH_2MgCl doit être préparé et utilisé à — 80° car sa décomposition est rapide dès — 55°; en présence d'hexamétapol (20 %) sa décomposition n'est sensible qu'au-dessus de — 45° et est très lente, fait qui a pu être observé aussi pour les magnésiens $R—O—CH_2.MgCl$ (2).

Cl_3CMgCl est préparé dans les mêmes conditions à — 100°, sa décomposition est rapide et très exothermique dès — 65°.

Équilibre. — Nous avons étudié, à — 80°, plus spécialement l'équilibre



$$CH_2Br_2 + \text{iso-PrMgCl} \rightleftharpoons BrCH_2MgCl + \text{iso-PrBr},$$

en fonction de la nature du milieu réactionnel; les rendements sont donnés dans le tableau III.

Tableau III.

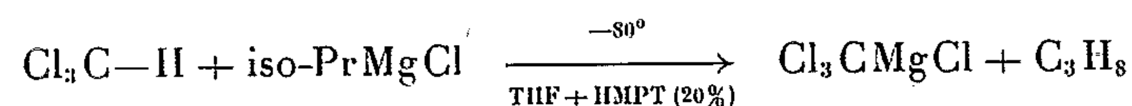
Solvant.	Éther.	70% E + 30% THF.	50% E + 50% THF.	25% E + 75% THF.	THF.
Rdt % en $Ph—CHOH—CH_2—N(Et)_2$...	0	28,5	50	26	10
Essai................................	1	2	3	4	5

Dans l'éther seul (essai 1) iso-PrMgCl est insoluble : absence de réaction.

Dans le THF seul (essai 5) on réalise l'équilibre : tous les constituants du système sont solubles.

Le rendement maximal (50 %) est atteint pour un mélange 50 % éther-50 % THF (essai 3) et un excès de CH_2Br_2 (2 mol); dans ces conditions $BrCH_2MgCl$ précipite.

Le magnésien $Cl_3C.MgCl$ a été préparé d'autre part à partir du chloroforme; cette fois par échange *hydrogène*-MgCl grâce à l'hexamétapol (HMPT), solvant plus basique que le THF, et selon la technique de Th. Cuvigny et H. Normant (3) :



$$Cl_3C—H + \text{iso-PrMgCl} \xrightarrow[\text{THF + HMPT (20\%)}]{-80^\circ} Cl_3CMgCl + C_3H_8$$

dans ces conditions, la réaction (II) est pratiquement nulle.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) H. Normant et J. Villiéras, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4535.

(2) B. Castro, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1876.

(3) Th. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2000.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (¹). *Famille des Buxacées* (²), *Baléabuxine et baléabuxidine, alcaloïdes du* Buxus balearica *Willd.* Note (*) de Mmes **Françoise Khuong-Huu-Lainé**, **Denyse Herlem-Gaulier** et M. **Robert Goutarel**, transmise par M. René Fabre.

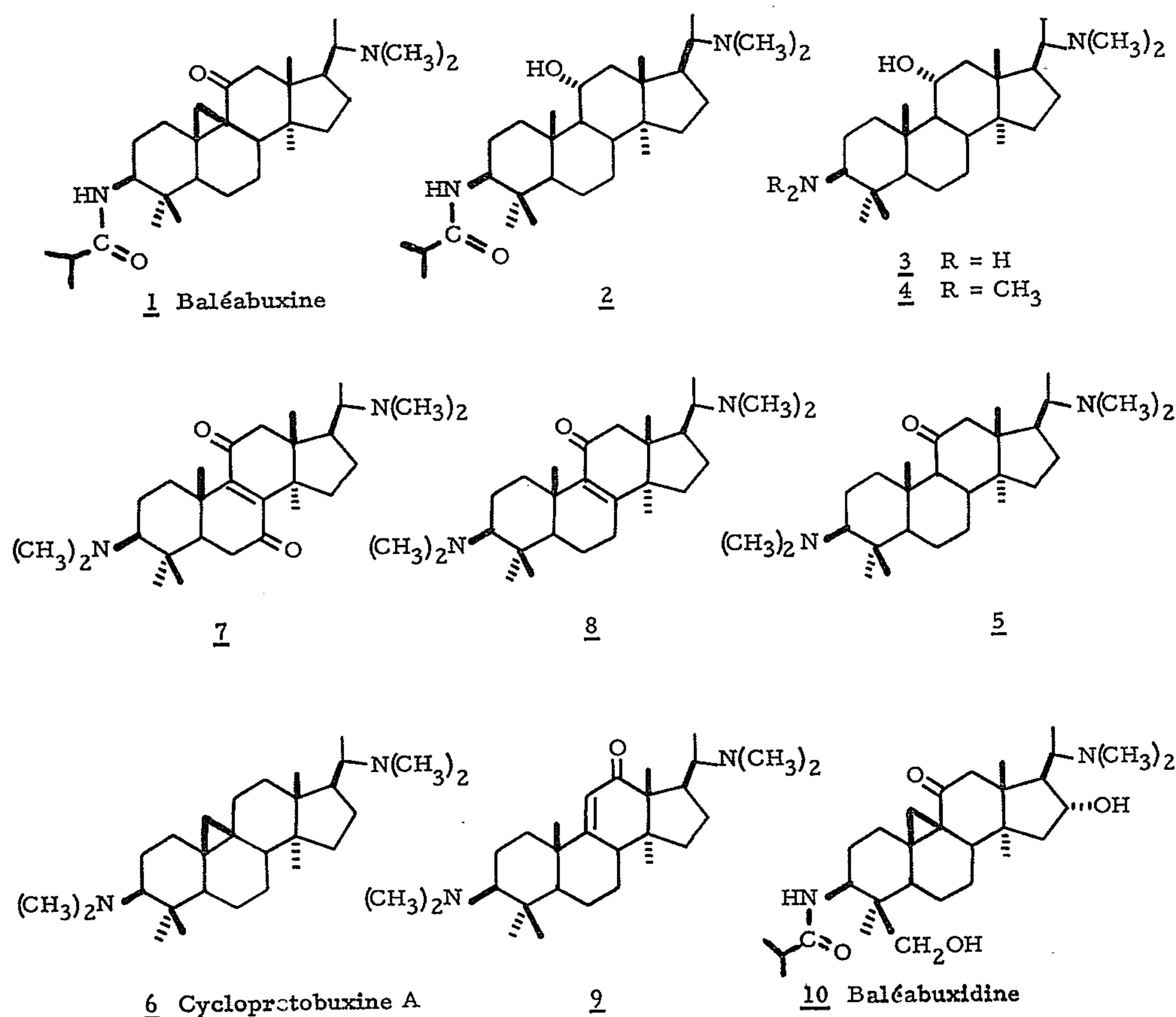
La structure de la baléabuxine, isobutyramido-3β diméthylamino-20α triméthyl-4.4′, 14α cyclo-9β, 19 prégnane-5α one-11, précédemment proposée (²) est confirmée par corrélation chimique avec la cycloprotobuxine A. La baléabuxidine diffère de la baléabuxine par la substitution d'un méthyl en 4 par une fonction alcool primaire et par la présence d'une fonction alcool secondaire en 16α.

Dans une précédente publication (²), nous avons décrit la *baléabuxine*, alcaloïde isolé des feuilles du *Buxus balearica* Willd., et pour lequel nous avions proposé la formule 1. Cette formule est confirmée et la stéréochimie établie par corrélation chimique avec la cycloprotobuxine A, 6, de configuration absolue connue [(²), (³)], cette démonstration apportant d'autre part la preuve de la position en 11 de la fonction cétone de la baléabuxine. La baléabuxine réduite par le sodium à l'ébullition dans le propanol conduit au composé 2, F 144°, $[\alpha]_D + 21°$ (chloroforme), $C_{30}H_{54}O_2N_2$ (⁷), avec ouverture du cyclopropane 9β, 19 et formation d'une fonction alcool 11α, conformément aux résultats obtenus par Wehrli (⁴) dans la réduction de stéroïdes comportant un carbonyle en 11 conjugué à un cyclopropane 9β, 19. Le groupe isobutyramide en position 3, particulièrement encombré, ne peut être hydrolysé ni en milieu alcalin ni en milieu acide. Cependant, le composé 2, en solution dans l'éthylamine, traité par addition de lithium, conduit avec un bon rendement au composé 3, possédant une fonction amine primaire, qui n'a pas été isolé cristallisé mais méthylé par la méthode à l'acide formique/formaldéhyde en bis-diméthylamino-3β, 20α hydroxy-11α triméthyl-4.4′, 14α prégnane-5α, 4, F 195° (acétone), $[\alpha]_D + 13°$ (chloroforme) $C_{28}H_{52}ON_2$. L'oxydation de la fonction alcool par l'acide chromique, en solution acétique, conduit à la bis-diméthylamino-3β, 20α, triméthyl-4.4′, 14α prégnane-5α one-11, 5, F 307° (méthanol), $[\alpha]_D + 60°$ (chloroforme), $C_{28}H_{50}ON_2$.

Ce dernier produit a été, d'autre part, préparé à partir de la cycloprotobuxine A, isolée du *Buxus balearica* (²).

La cycloprotobuxine A, 6, en solution dans le chloroforme et traitée par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, est isomérisée en un mélange de produits résultant de l'ouverture du cyclopropane et comportant un méthyl 19β et une double liaison pouvant être, soit en 9, soit en 8, soit en 7 (⁵). Ce mélange a été oxydé par l'acide chromique, en solution dans l'acide acétique et a conduit à deux produits pouvant être séparés par chromatographie sur alumine. L'un de ces produits est la bis-diméthylamino-3β, 20α triméthyl-4.4′, 14α prégn-5α-ène-9 one-12, 9, F 273°, $[\alpha]_D + 66°$ (chloroforme), $C_{28}H_{48}ON_2$: spectre infrarouge (nujol) : vibra-

tion C = O à 1683 cm^{-1} et C = C à 1602 cm^{-1}; spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 240 mμ, log ε 3,5. Le second, obtenu en quantité prépondérante, est la bis-diméthylamino-3β, 20α triméthyl-4.4′, 14α prégn-5α-ène-8 dione-7.11, 7, F 247° (méthanol), $[\alpha]_D + 80°$ (chloroforme), $C_{28}H_{46}O_2N_2$; spectre infrarouge (nujol) : bande C = O à 1683 cm^{-1}; spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 270 mμ, log ε 3,8. La réduction de cette dicétone par la méthode de Wolff-Kishner, dans le glycol, conduit au composé céto-11,



Δ_8, 8, F 237°, $[\alpha]_D + 150°$ (chloroforme), $C_{28}H_{48}ON_2$; spectre infrarouge (KBr) : vibration C = O à 1641 cm^{-1} et C = C à 1583 cm^{-1}; spectre ultra-violet (éthanol) : λ_{max} 253 mμ, log ε 3,9. La réduction de cette cétone conjuguée par le lithium dans l'ammoniac liquide, selon la technique de Mazur et coll. [6], conduit à un alcool en 11, avec disparition de la double liaison en 8. Cet alcool n'a pas été isolé à l'état cristallin mais oxydé directement en solution acétonique par le mélange sulfochromique. On obtient ainsi la bis-diméthylamino-3β, 20α triméthyl-4.4′, 14α prégnane-5α one-11, identique à celle préparée à partir de la baléabuxine. Cette identité est confirmée par : les spectres infrarouges ($CHCl_3$) superposables, bande C = O à 1700 cm^{-1}; spectre de masse : pics $M^+ = 430$ (2 %),

m/e 72 (21 %), *m/e* 84 (18 %); spectre de R. M. N. : 5 singulets de méthyls tertiaires à τ 9,30; 9,19; 9,04; 8,92; 8,91; un doublet (J = 6 c/s) τ 9,20; 2 singulets de $N(CH_3)_2$ à τ 7,84 et 7,72; ainsi que par la superposition des courbes de dichroïsme circulaire (hexane) : λ_{max} 298, 308, 320 mμ, $\Delta\varepsilon$ + 0,24, + 0,22, + 0,14.

La baléabuxidine, 10, a été obtenue par distribution à contre-courant (chlorure de méthylène; tampon à pH 5) d'une fraction de chromatographie sur alumine des alcaloïdes totaux. Elle cristallise de l'acétone, F 257°, $[\alpha]_D$ + 71° (chloroforme) et répond à la formule brute $C_{30}H_{50}O_4N_2$, confirmée par le spectre de masse : pics à M^+ = 502, M-18, M-18-15 et *m/e* 72 indiquant la présence d'un groupe diméthylamino en position 20. Les spectres ultraviolets (éthanol) : λ_{max} 219 mμ, ε = 7 000; infrarouge ($CHCl_3$) : vibration OH, NH à 3 425 cm⁻¹, C = O à 1660 cm⁻¹, amide à 1660 et 1520 cm⁻¹; ainsi que le spectre de R. M. N. : 3 singulets de méthyls tertiaires à τ 9,44; 9,17 et 8,80; un doublet de méthyl secondaire à τ 9,15 (J = 6 c/s); 2 doublets des méthyls secondaires de la chaîne isobutyramide à τ 8,84 et 8,83 (J = 7 c/s); un singulet de $N(CH_3)_2$ à τ 7,77; un système AB (J = 12 c/s) à τ 7,10 et 6,65 représentant le groupe — CH_2OR d'un alcool primaire; un multiplet à τ 6,00 correspondant au proton en α d'un alcool secondaire, suggèrent que cet alcaloïde ne diffère de la baléabuxine que par la présence d'une fonction alcool primaire et d'une fonction alcool secondaire. Cette hypothèse est confirmée par la formation d'une *o*, *o'*-diacétyl-baléabuxidine, F 210° (hexane), $[\alpha]_D$ + 61° ($CHCl_3$), $C_{34}H_{54}O_6N_2$. La formule 10, proposée, demande évidemment confirmation par voie de dégradation chimique.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) Alcaloïdes stéroïdiques, LXIII, Q. KHUONG-HUU, X. MONSEUR, M. TRUONG-HO, R. KOCJAN et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 3035.

(2) D. HERLEM-GAULIER, F. KHUONG-HUU-LAINE, E. STANISLAS et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 657.

(3) S. M. KUPCHAN et E. KUROSAWA, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2046.

(4) H. WEHRLI, *Thèse E. T. H.*, Zurich, 1962.

(5) G. OURISSON, P. CRABBÉ et O. RODIG, *Tetracyclic Triterpenes*, Holden-Day, Inc. Publishers, San Francisco et Hermann, Paris, 1964, p. 59.

(6) Y. MAZUR, N. DANIELLI et F. SONDHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5889.

(7) Les composés décrits ont donné des analyses élémentaires satisfaisantes.

(*C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles de Gif-sur-Yvette, 91-Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition d'alcoylphénylcétones.* Note (*) de MM. **Charles Monpetit**, **Louis Giral** et **Jacques Rouzaud**, transmise par M. Max Mousseron.

Une étude cinétique de la transposition des isoproppylhénylcétone, phényl-3 butanone-2, tertiobutylphénylcétone en présence de H_2SO_4 concentré ou de $AlCl_3$ anhydre est décrite. La transposition équilibrée avec les deux premières cétones étudiées est très rapidement totale avec la dernière. Dans tous les cas la réaction est d'ordre 1 en cétone de départ, le dérivé non conjugué paraissant thermodynamiquement le plus stable.

Les transpositions de cétones en cétones ont donné lieu depuis une quinzaine d'années seulement à un nombre appréciable de publications. Parmi celles-ci, il en est peu qui fournissent des renseignements sur les équilibres auxquels ces réactions peuvent conduire et qui s'intéressent à leur aspect cinétique [(1) à (4)]. Ceci tient principalement au fait que la plupart des transpositions de cétones n'ont été réalisées que dans des conditions énergiques, par exemple le chauffage à 300° sur du chlorure de zinc.

Nous décrivons, ci-dessous, le comportement de quelques alcoylphénylcétones.

La transposition de l'isopropylphénylcétone (I) a déjà été réalisée au moyen de chlorure de zinc (5), elle conduit à la phényl-3 butanone-2 (II). Récemment, on a indiqué que cette réaction était équilibrée (4).

Dans l'acide sulfurique concentré, la transposition de (I) en (II) ne s'effectue qu'avec un très faible rendement.

Nous avons soumis (I) à l'action du chlorure d'aluminium anhydre signalé comme un catalyseur d'isomérisation plus souple que le chlorure de zinc (6). Nous avons effectué la réaction sans solvant, le xylène qui avait été préconisé comme milieu réactionnel (6) ralentissant considérablement la vitesse de la réaction et formant des produits secondaires avec l'halogénure métallique. Le chlorure d'aluminium anhydre se dissout rapidement dans la cétone en dégageant de la chaleur. La solution obtenue est homogène.

Des essais préliminaires ont permis de déterminer que, pour réaliser la transposition avec un minimum de produits secondaires, il fallait utiliser pour une molécule de cétone au moins une et au plus deux molécules d'halogénure. Dans ces conditions, la vitesse de la réaction commence à devenir acceptable sans qu'il apparaisse de trop grandes quantités de goudrons entre 140 et 160°.

Pour étudier la cinétique de la transposition de (I) en (II) nous avons opéré de la façon suivante. Chaque mesure a donné lieu à un essai particulier

réalisé en dissolvant la quantité convenable de chlorure d'aluminium dans 0,03 mole de cétone (I). Après le temps de chauffage désiré, on décompose au moyen d'acide chlorhydrique dilué glacé et l'on extrait à l'éther. Par distillation fractionnée, on isole la cétone (I) non transformée avec son isomère. La composition de ce mélange est déterminée par chromatographie en phase gazeuse. Nos résultats sont résumés dans la figure 1 qui représente, en fonction du temps, la formation de (II) à partir de (I) pour les températures de réaction et les concentrations en chlorure d'aluminium indiquées ci-après.

La figure 1 fait apparaître que l'isomérisation de (I) conduit bien à un mélange en équilibre de la cétone de départ avec son isomère (II),

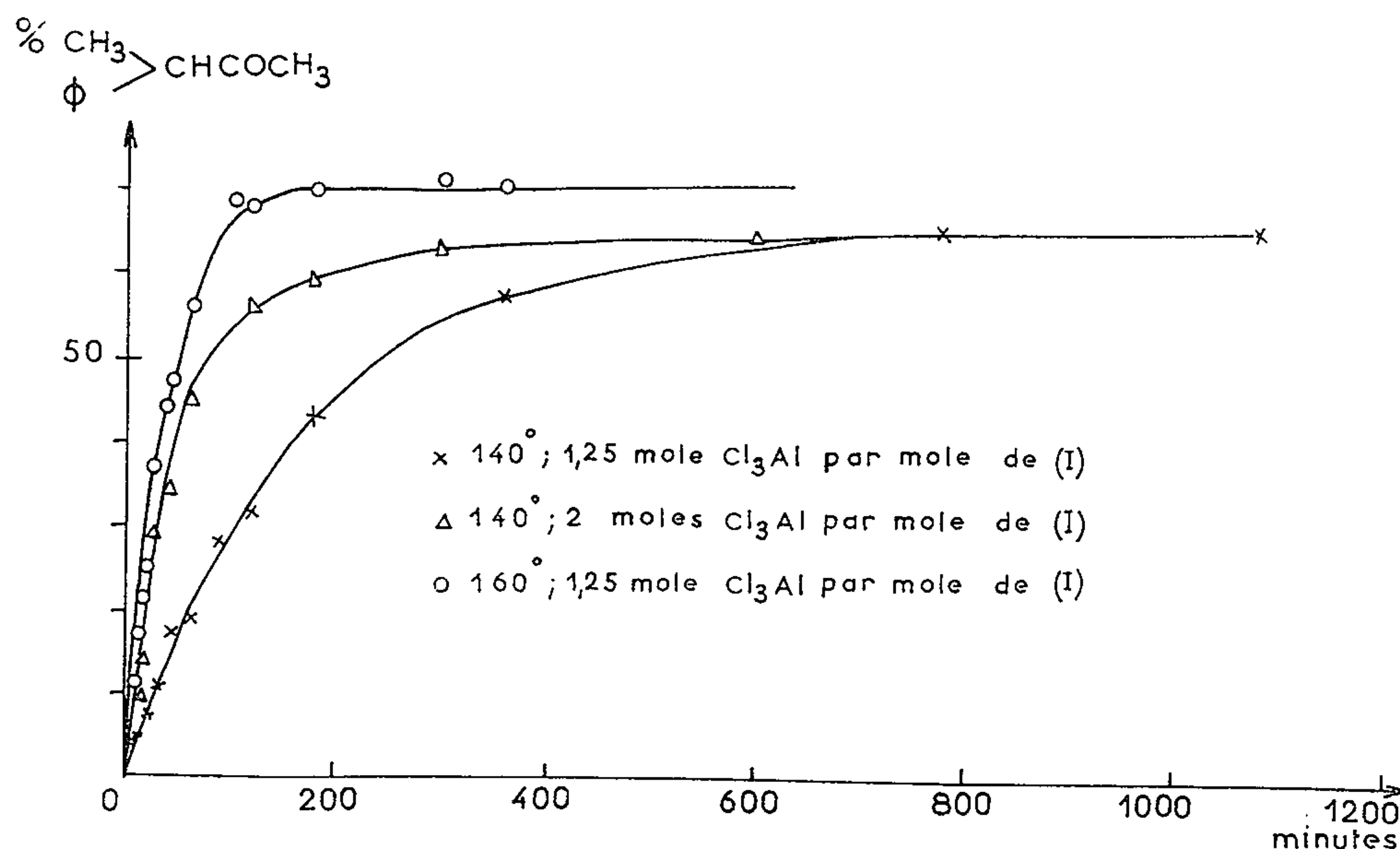
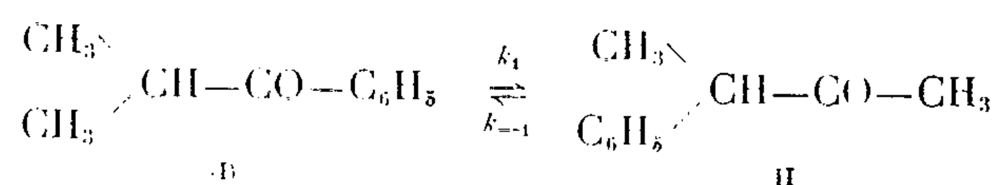


Fig. 1.

et permet, dans chaque cas, la mesure de la constante d'équilibre K :



$$\underset{\text{I}}{\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{>}}CH-CO-C_6H_5} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{II}}{\overset{CH_3}{\underset{C_6H_5}{>}}CH-CO-CH_3}$$

A_0, A, A_e, désignant les concentrations initiales, instantanée et à l'équilibre en isopropylphénylcétone (I) nous avons représenté, pendant les 20 premiers pour-cent de la réaction, les variations en fonction du temps de $\log(A/A_0)$ (*fig.* 2) et de $\log[(A_0 - A_e)/(A - A_e)]$ (*fig.* 3) pour les conditions opératoires indiquées plus haut.

La figure 2 montre que la transposition de (I) en (II) suit une loi de vitesse apparente du premier ordre en cétone de départ. Pour chacune des conditions opératoires envisagées, la figure 3 permet d'évaluer la somme des constantes de vitesse de la réaction directe (k_1) et inverse (k_{-1}).

En tenant compte de la constante d'équilibre K mesurée, on a calculé les valeurs rassemblées dans le tableau ci-après qui montrent l'influence sur la transposition de la température et de la concentration en chlorure d'aluminium.

La validité de ces résultats est confirmée par l'isomérisation de la phényl-3 butanone-2 (II) réalisée à 140° avec 1,25 mole de chlorure d'aluminium par mole de (II) mise en œuvre. En effet, on observe une transposition de (II) en (I) qui évolue encore suivant une loi de vitesse apparente du premier ordre en cétone de départ. La constante de vitesse

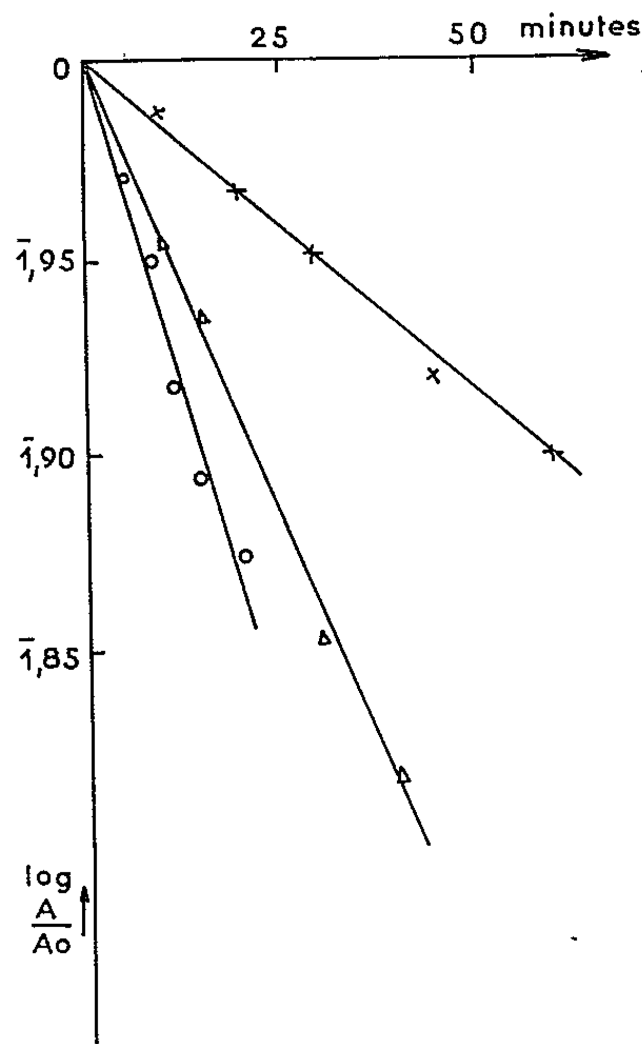


Fig. 2.

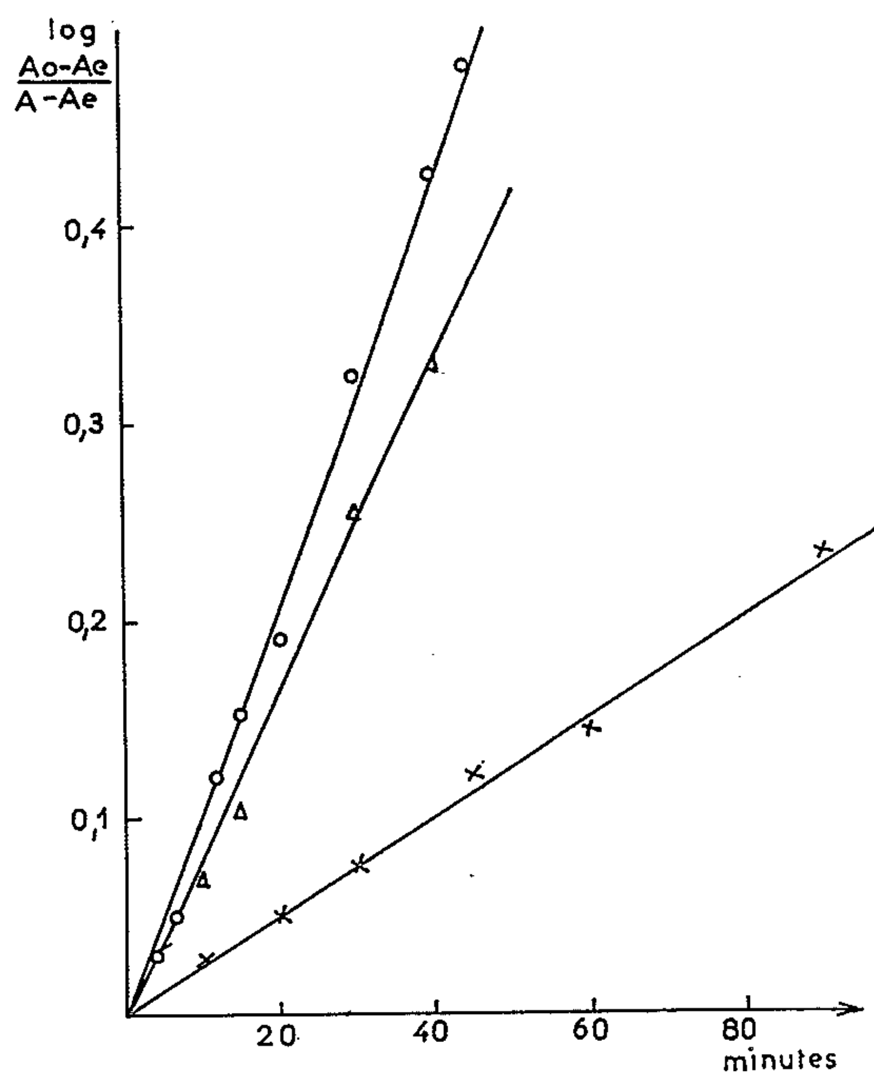


Fig. 3.

déduite de cette réaction ($k_{-1} = 2.10^{-3}\,\text{mn}^{-1}$) est en parfait accord avec la valeur correspondante calculée.

T (C°)	Cl_3Al / cétone	K.	Équilibre atteint après	$10^3 k_1$ (mn^{-1}).	$10^3 k_{-1}$ (mn^{-1}).	Temps de demi-vie (mn) pour (I)	pour (II).
160.......	1,25	2,33	3 h	15,4	6,6	45	105
140.......	1,25	1,94	18 »	3,9	2,0	180	345
140.......	2	1,77	10 »	10,3	5,8	65	120

Le calcul de la variation d'énergie libre à partir de la constante de l'équilibre (I) $\rightleftharpoons$ (II) fait apparaître que dans l'isomérisation la cétone (II) est thermodynamiquement plus stable que la cétone conjuguée (I). On retrouve là un résultat déjà signalé pour la transposition de (I) avec le chlorure de zinc ([4]). Notons cependant qu'il s'agit vraisemblablement

d'une différence de stabilité plutôt au niveau des complexes des cétones avec le chlorure d'aluminium qu'au niveau des cétones elles-mêmes.

Ces réactions effectuées dans des conditions opératoires identiques avec l'éthyl-2 butyrophénone (III) conduisent à des observations analogues. La transposition en phényl-4 hexanone-3 [7] est équilibrée, les lois de vitesse sont du premier ordre, la cétone thermodynamiquement la plus stable est apparemment, ici aussi, la cétone non conjuguée. Il faut cependant, souligner le ralentissement considérable de la vitesse de la réaction. Par exemple, à 140° avec 1,25 mole de chlorure d'aluminium par mole de cétone, on trouve $k_1 = 5.10^{-4}\,\text{mn}^{-1}$ et $k_{-1} = 4{,}3.10^{-4}\,\text{mn}^{-1}$.

La transposition de la tertiobutylphénylcétone (IV) en méthyl-3 phényl-3 butanone-2 [5] suit encore une loi de vitesse apparente du premier ordre en la cétone de départ. La réaction est par contre totale et très rapide (avec 1,25 mole de chlorure d'aluminium, la transformation est complète en 10 mn à 140° et en 48 h à 60°). Contrairement à l'isomérisation des cétones (I) et (III) qui ne s'effectue que très faiblement dans l'acide sulfurique concentré, celle de la cétone (IV) est rapide et totale dans cet acide. A 80°, on trouve les constantes de vitesse suivantes : $k_1 = 2.10^{-2}\,\text{mn}^{-1}$ dans H_2SO_4 concentré et $9{,}3.10^{-3}\,\text{mn}^{-1}$ en présence de chlorure d'aluminium (1,25 mole).

Nous poursuivons cette étude avec d'autres alcoylarylcétones.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) J. E. Dubois et P. Bauer, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 2025 ; H. Zook, W. E. Smith et J. L. Greene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4436.

(2) T. S. Rothrock et A. Fry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3631.

(3) A. Fry, I. Ookuni et G. J. Karabatsos, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1914.

(4) I. Elphimoff-Felkin et M. Verrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 448.

(5) A. Favorsky et coll., *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 182 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1936, p. 239.

(6) J. Rouzaud, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Montpellier, 1960.

(7) T. E. Zalesskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, 16, 1946, 1813.

(Laboratoire de Chimie analytique et organique appliquée, Faculté des Sciences, Chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

MINÉRALOGIE. — *Sur la vermiculitisation expérimentale de la phlogopite.* Note (*) de MM. **Michel Robert** et **Georges Pedro**, présentée par M. Jean Wyart.

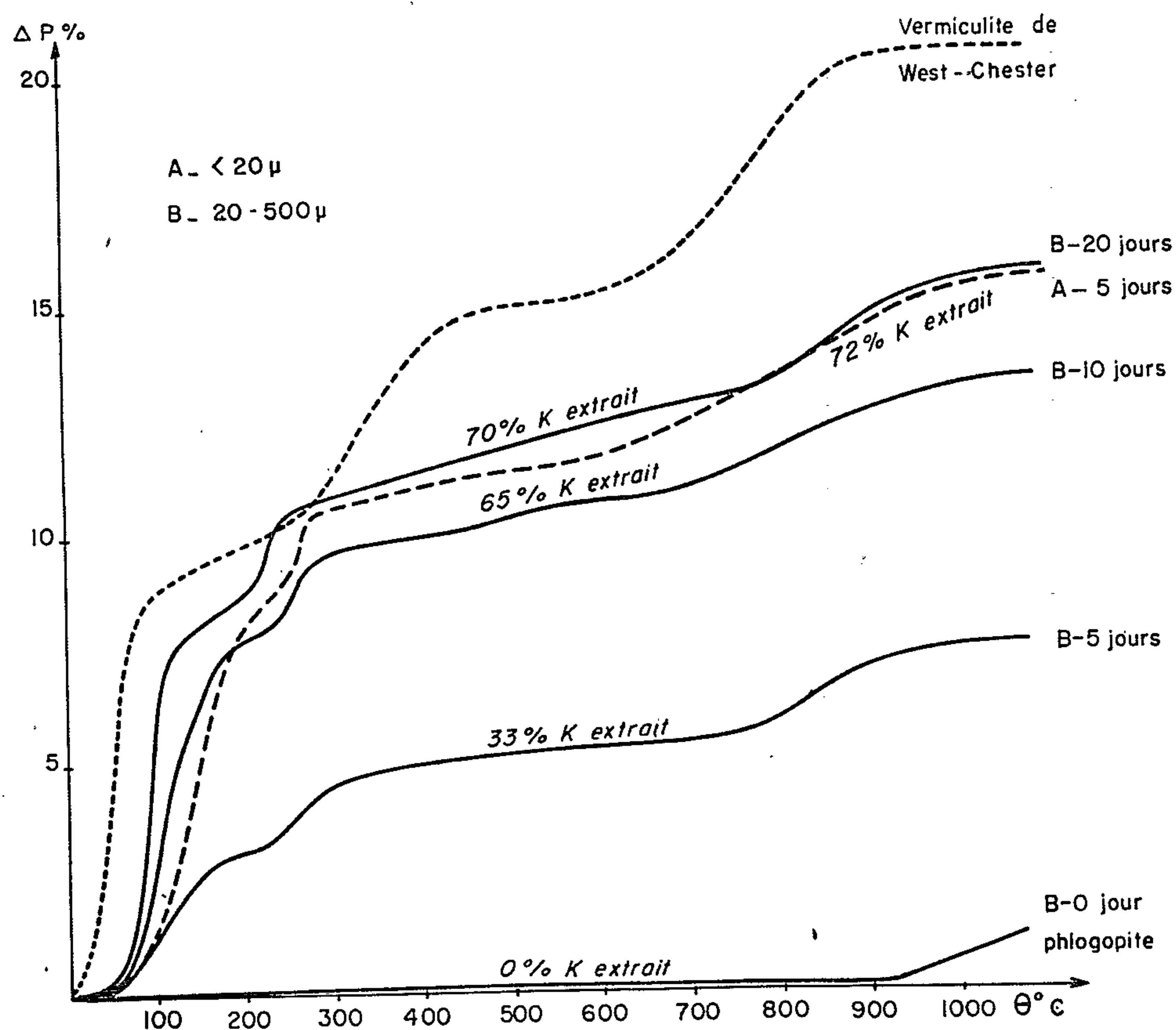
Depuis les travaux de J. W. Gruner ([1]), la formation de la vermiculite dans le milieu naturel est toujours rattachée à la transformation de micas trioctaédriques; cette attitude, qui est parfaitement valable, ne suffit pas toutefois lorsqu'il s'agit d'éclaircir les questions relatives aux conditions de genèse. C'est pourquoi, depuis un certain temps, divers auteurs ont tenté d'aborder le problème par voie expérimentale.

Tableau I.

P.	P_B.	V.	
–	14,28 (F)	14,4 (TF)	002
10,06 (TF)	–		–
–	7,14 (tf) (*)	7,20 (tf)	004
–	–	4,79 (tf)	006
4,59 (F)	4,59 (TF)	4,60 (f)	020 ; 110
3,91 (f)	–		–
3,66 (mf)	–		–
–	3,56 (f)	3,58 (m)	008
3,36 (F)	–		–
3,14 (f)	–		–
–	2,95 (tf)		–
2,91 (mf)	–		–
–	2,87 (m)	2,87 (m)	0, 0, 10
–	2,83 (f)		–
2,69	–		–
–	2,65 (TF)	2,65 (m)	130 ; 200
2,62 (TF)	2,59 (F)	2,59 (m)	132 ; $20\bar{4}$
–	2,55 (F)	2,55 (m)	$13\bar{4}$; 202
2,51 (f)	–		–
2,44 (F)	–		–
–	2,39 (F)	2,39 (F)	0, 0, 12 ; 136 ; 204
2,29 (f)	2,30 (f)		–
–	2,22 (f)	2,21 (f)	138 ; 206
2,18 (F)	2,19 (f)		–
–	2,07 (f)	2,08 (f)	138 ; 2, 0, $\overline{10}$
–	–	2,05 (f)	0, 0, 14
2,02 (mF)	2,02 (f)	2,01 (f)	208
1,91 (tf)	–		–
1,86 (tf)	1,86 (tf)	1,83 (f)	2, 0, 10
1,79 (tf)	1,74 (mf)	1,74 (f)	2, 0, $\overline{14}$
1,70 (mF)	1,70 (mF)		–
1,68 (mF)	1,68 (mF)	1,67 (f)	1, 3, 14 ; 2, 0, 12
1,55 (TF)	1,55 (TF)	1,54 (F)	060 ; 330

(*) N'apparaît que dans la fraction fine.

Les premières recherches ([2]) ont ainsi montré qu'en présence de sels ($MgCl_2$, NaCl) et dans certaines conditions opératoires, des phlogopites-biotites étaient susceptibles de s'ouvrir, de telle sorte que la fraction altérée présentait aux rayons X un « comportement » de vermiculite. Mais, dans ces travaux, l'établissement d'un bilan précis de l'évolution s'est toujours avéré impossible à réaliser, soit parce que l'ouverture obtenue n'est pas totale, soit encore parce que l'action des sels se révèle assez difficile à définir ([3]).



Pour envisager les transformations phlogopite → vermiculite d'un point de vue cristallochimique, il apparaissait donc nécessaire d'aboutir, par voie expérimentale et en présence de conditions parfaitement contrôlées, à une évolution aussi complète que possible du mica originel. C'est ce qui a été tenté à la température du laboratoire en provoquant un *déplacement continu de l'équilibre d'échange interfoliaire par précipitation des ions* K *compensateurs*. Un réactif classique comme le cobaltinitrite de sodium, qui avait paru efficace au cours d'études préliminaires relatives à l'extraction du potassium ([4]), a été employé à cet effet.

Le mica de départ est une phlogopite de Madagascar. Son spectre X (tableau I) avec en particulier une raie (002) à 10,06 Å stable au glycérol, sa courbe de déshydratation (*figure*), sa composition chimique et sa formule

structurale (tableaux II et III) correspondent bien aux caractéristiques normales d'un mica trioctaédrique type; en outre, les ions interfoliaires, dont 90 % de potassium, ne sont pas échangeables dans les conditions habituelles de l'échange des cations. Dans chaque essai 2,5 g de mica, en particules très fines ($P_A < 20\ \mu$) ou plus grossières (P_B : 20-200 μ), ont été mis en contact avec 100 cm³ d'une solution acétique de cobaltinitrite de sodium (pH 4,2), pour des durées successives de 5 jours.

Lors de l'arrêt, le précipité de cobaltinitrite de potassium formé était éliminé par un traitement d'une demi-heure au chlorure de magnésium à 5 % à chaud ([4]). Les résultats suivants ont été obtenus :

— En présence de particules $< 20\ \mu$, le cobaltinitrite a extrait en 5 jours, 70 % du potassium contenu initialement dans le matériel et provoqué une évolution notable du mica. Celle-ci se traduit par la disparition complète de la raie à 10 Å et par l'apparition d'une réflexion intense à 14,28 Å; cette raie, qui est stable au glycérol, s'écrase à 10 Å après chauffage à 600°C. C'est là un comportement de vermiculite, ce qui est confirmé par l'allure de la courbe de déshydratation (*figure* A). Enfin la capacité d'échange, qui était inexistante au départ, devient égale à 130 méquiv pour 100 g calciné (tableau II).

TABLEAU II.

	SiO_2.	Al_2O_3.	Fe_2O_3.	FeO.	TiO_2.	MgO.	CaO.	Na_2O.	K_2O.	Total.	BEC.
P...........	38,81	18,27	2,55	2,60	0,48	23,64	0,45	0,67	10,03	97,50	–
P_A ($< 20\ \mu$)											
5 jours.....	42,00	18,69	5,36	0,64	0,25	29,30	0,54	0,52	3,08	100,38	130
P_B (20–500 μ)											
20 jours ...	40,81	17,85	5,75	0,86	0,26	28,82	0,59	0,48	2,79	98,21	102

— En présence de particules plus grossières (20-500 μ), l'évolution est du même type, mais plus lente de telle sorte que pour obtenir une transformation aussi complète du mica, 20 jours de traitement sont alors nécessaires. Les courbes thermogravimétriques effectuées sur les produits des essais de durée intermédiaire (5 et 10 jours) permettent toutefois de suivre la progression de l'altération et de montrer, en particulier, que celle-ci dépend essentiellement de l'intensité de l'extraction du potassium (*figure* B).

Les produits évolués conduisent dans les deux cas à des spectres X très nets, dont le dépouillement est consigné dans le tableau I, à côté des éléments relatifs à la phlogopite initiale (P) et à une vermiculite de référence (V) en provenance de West-Chester ([5]). On peut constater ainsi la disparition de la plupart des raies du mica et l'apparition simultanée de nouvelles réflexions, qui donnent au diagramme du produit traité un aspect sensiblement identique à celui d'une vermiculite type [raies (00*l*) et (*hkl*)].

D'un autre côté, les analyses chimiques des matériaux transformés, (tableau II), confirment la perte importante en K et traduisent en même temps, l'oxydation quasi totale du fer ferreux au cours de l'attaque. Mais, elles permettent, en outre, d'établir les formules structurales des produits évolués (tableau III).

TABLEAU III.

P....	$K_{0,89}Na_{0,09}Ca_{0,03}[(Al_{0,18}Fe^{3+}_{0,13}Ti_{0,02})\ (Mg_{2,46}F^{2+}_{0,15})]\ (Al_{1,31}Si_{2,69})\ O_{10}(OH)_2$
P_A...	$Mg_{0,23}(K_{0,25}Na_{0,06}Ca_{0,03})\ [(Al_{0,11}Fe^{3+}_{0,25}Ti_{0,01})\ (Mg_{2,60}Fe^{2+}_{0,03})]\ (Al_{1,30}Si_{2,70})\ O_{10}(OH)_2$
P_B...	$Mg_{0,26}(K_{0,23}Na_{0,06}Ca_{0,04})\ [(Al_{0,07}Fe^{3+}_{0,28}Ti_{0,01})\ (Mg_{2,59}Fe^{2+}_{0,05})]\ (Al_{1,31}Si_{2,69})\ O_{10}(OH)_2$
V....	$Mg_{0,38}[(Al_{0,22}Fe^{3+}_{0,46}Ti_{0,11})\ (Mg_{1,92}Fe^{2+}_{0\ 08})]\ (Al_{1,28}Si_{2,72})\ O_{10}(OH)_2$

De l'examen de ces formules, on peut alors tirer les quelques remarques suivantes :

1° L'évolution de la phlogopite de Madagascar en présence de cobaltinitrite conduit, quelle que soit la dimension des paillettes de départ, à des phyllites dont la formule structurale est pratiquement identique.

2° Cette évolution ne semble pas toucher les couches tétraédriques du mica, dont la composition reste constante.

3° Au cours de la transformation, le fer ferreux est oxydé, ce qui tend à accroître l'excès de charge positive en couche octaédrique.

4° Dans ces conditions, cela ne peut se traduire que par une légère diminution de la charge interfoliaire qui devient voisine de 0,85 (pour Si_4O_{10}).

Or, toutes ces caractéristiques cristallochimiques sont effectivement celles des vermiculites, comme le montre par exemple l'examen de la constitution de l'échantillon de référence (West-Chester). La seule différence réside dans le fait, qu'à la fin du traitement, la vermiculite « expérimentale » est encore partiellement potassique.

Ainsi, grâce à l'utilisation du cobaltinitrite de sodium, la phlogopite de Madagascar a évolué vers une autre phyllite 2/1 qui a non seulement le comportement, mais aussi les caractéristiques fondamentales de la vermiculite (spectre X, données cristallochimiques) : l'extraction du potassium apparaît donc bien comme un des processus essentiels de l'évolution vermiculitisante des micas trioctaédriques.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) J. W. GRUNER, *Amer. Min.*, 19, 1934, p. 557-575.

(2) I. BARSHAD, *Amer. Min.*, 33, 1948, p. 655-678; S. CAILLÈRE, S. HÉNIN et R. GUENNELON, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1741; M. M. MORTLAND, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 1958, p. 503-508; W. A. BASSETT, *Amer. Min.*, 44, 1959, p. 282-299.

(3) H. BESSON, S. CAILLÈRE et S. HÉNIN, *Comptes rendus*, 206, 1965, p. 2858.

(4) J. L. WHITE, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 1950, p. 129-133.

(5) G. F. WALKER, *Vermiculite Minerals*, in G. BROWN, *Monograph. Mineralogical Society*, 1961.

(*Laboratoire des Sols, C. N. R. A.,*
route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.)

MINÉRALOGIE. — *Obtention de l'orégonite par frittage.* Note (*) de M. **Robert Pastant**, présentée par M. Jean Wyart.

Obtention de l'orégonite $(Fe, Ni)_2As$ par frittage de l'alliage pulvérisé fer-nickel avec l'arsenic, par chauffage à 595°C et refroidissement lent. Identification par le spectre X.

Le récent travail de Buseck sur le système Fe-Ni-As a indiqué les variations de composition de l'orégonite [(1), *a*] formulée Ni_2FeAs_2 sur le fichier A. S. T. M. (2); une partie du diagramme ternaire concernant ce composé est reproduite plus loin. Auparavant, lors de l'étude de l'action de l'arsenic, comprimé à chaud dans un creuset de fer [(3), *a*], nous avions remplacé le métalloïde par un mélange suivant les proportions 2 Ni, 1 Fe, 2 As, des éléments pulvérisés selon un mode opératoire précédemment décrit [(3), *b*]; le chauffage a été maintenu à 470°C pendant 32 jours sous une pression initiale de 1600 kg/cm². Une section faite perpendiculairement à l'axe du creuset, polie puis examinée au microscope nous avait semblée homogène pour la partie circonscrite par la bordure métallique; Ramdohr ne décrit pas l'orégonite dans son traité (4) et Buseck accorde peu de confiance aux méthodes optiques pour des composés ternaires voisins de cette composition [(1), *b*]. Un examen sommaire à la microsonde électronique de Castaing indiquait une teneur plus élevée en fer à la périphérie de l'échantillon que dans sa partie centrale. Un prélèvement effectué au foret en cet endroit puis pulvérisé avait donné une poudre dont une partie des grains était attirable à l'aimant; le radiogramme Debye-Scherrer avec la radiation K_α du cobalt était peu net et pauvre en raies. Le relevé de celles qui semblaient les meilleures avait donné les distances 2,30; 2,10 et 2,00 Å figurant sur la fiche A. S. T. M. de l'orégonite à l'exclusion d'un autre composé représenté sur le radiogramme. Toutefois, nous avons préféré attendre le résultat d'autres expériences pour être en mesure d'affirmer son élaboration.

Celles-ci ont été conduites avec des alliages fer-nickel du commerce, et, en premier lieu, sur celui à 50 % en poids à partir duquel un creuset est façonné pour y chauffer l'arsenic sous pression de 2 500 kg/cm² à 450°C pendant 64 jours. Il ne se forme pas de composé au contact métal-métalloïde ou si peu que l'identification n'est pas possible; par comparaison, le fer donne pendant le même temps, mais à 470°C une épaisseur de produit voisine de 200 μ [(3), *a*] et le nickel à 415°C et 21 jours seulement montre un composé épais de 250 μ [(3), *c*]. Le comportement de l'alliage vis-à-vis de l'arsenic est donc très différent de celui de ses constituants pris séparément.

Devant cet insuccès nous avons eu recours au frittage suivant une technique déjà décrite [(3), *b*], la poudre métallique étant obtenue par

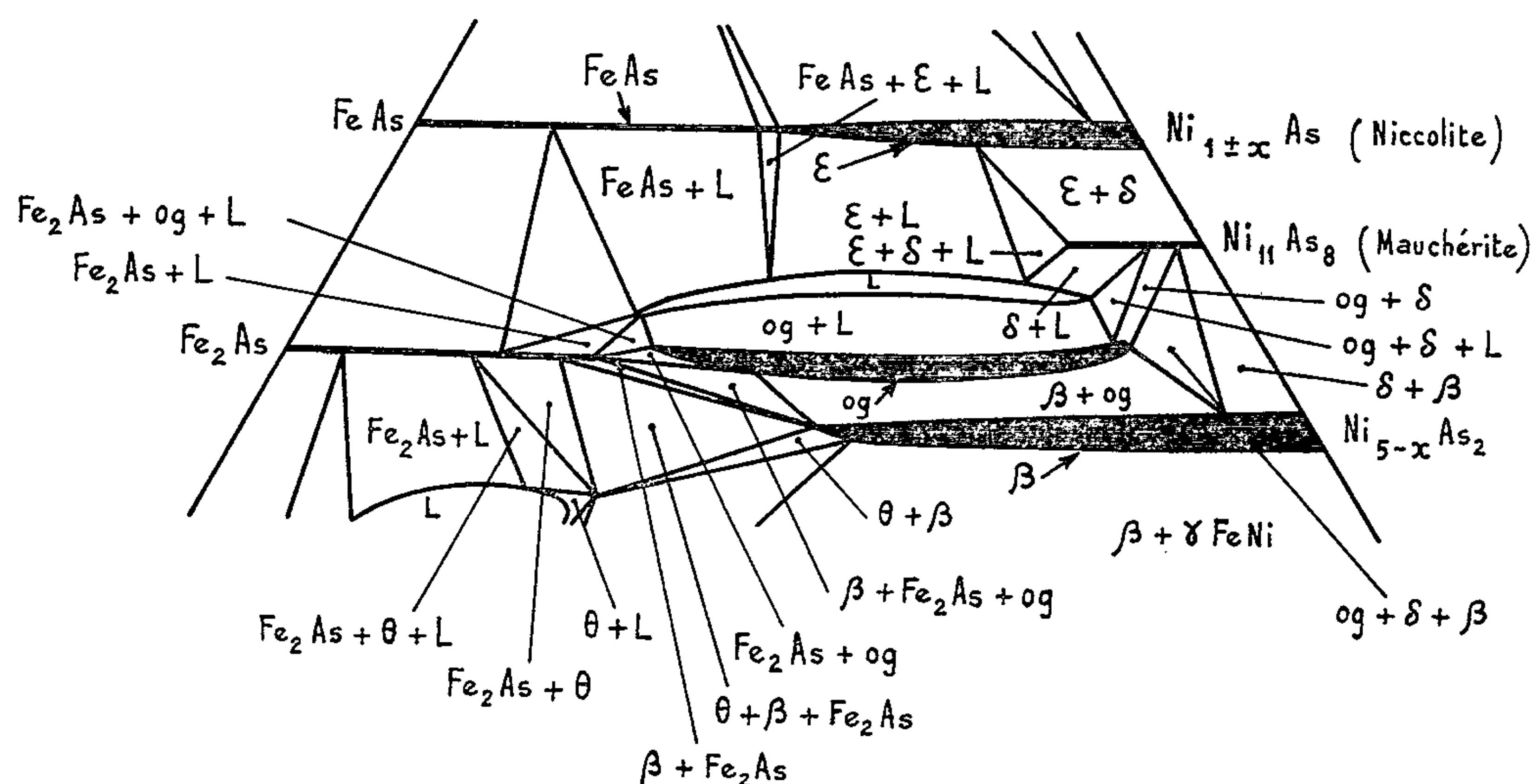
limage de l'alliage. Les grains obtenus sont gros, irréguliers, anfractueux, parsemés de stries et de sillons; la plus petite dimension observée est de 220 μ, la plus grande de 570 μ. Le mélange est fait au mortier d'agate dans la proportion de 1 métal pour 1 As; il est aggloméré sous une pression de 6 000 kg/cm², séparé du moule, posé dans une nacelle de porcelaine, chauffé progressivement en atmosphère d'azote, maintenu pendant 24 h à 595°C, refroidi lentement selon un mode opératoire déjà décrit [([3]), *b*]. Il est à peine déformé, mais a perdu la moitié de son poids par suite de la volatilisation de l'arsenic non combiné. Après pulvérisation, les grains attirables à l'aimant sont séparés; le reste est étudié par la méthode Debye-Scherrer avec la radiation K_α du fer; les intensités ont été évaluées visuellement et notées de 0,5 à 10; un autre essai a été fait avec un alliage plus riche en fer; les deux relevés sont donnés ci-dessous ainsi que la repro-

Alliages utilisés.				Composés élaborés.						
Fe 50, Ni 50.		Fe 64, Ni 36.		Orégonite.			Autres composés possibles.			
Distances (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	Distances (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	Distances (Å)	$\frac{I}{I_0}$.	*h*, *k*, *l*.	Distances (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	Nom.
		3,71.....	0,5						
3,61.....	1								
				3,571.....	40	0 0 2			
3,02.....	1			3,040.....	40	1 1 0			
		2,96.....	0,5	2,953.....	40	1 0 2			
2,93.....	2								
2,84.....	2								
2,62.....	2	2,61.....	0,5	2,629.....	5	2 0 0			
		2,56.....	0,5						
2,53.....	4						2,55.....	40	$AsFe_2$
		2,33.....	3				2,35.....	60	»
2,31.....	9	2,31.....	7	2,314.....	100	1 1 2			
2,11.....	10	2,11.....	10	2,119.....	100	2 0 2			
2,06.....	2						2,06.....	100	Joséphinite
1,99.....	8	1,99.....	7	1,991.....	70	2 1 0	1,99.....	60	AsFe
1,94.....	3	1,94.....	8				1,94.....	100	»
1,79.....	7	1,79.....	2	1,788.....	70	0 0 4	1,78.....	80	Joséphinite
1,75.....	7	1,75.....	2	1,757.....	70	3 0 0	1,76.....	42	Nickel
1,73.....	7	1,74.....	5	1,739.....	70	2 1 2			
1,61.....	3								
				1,54.....	40	1 1 4			
1,49.....	2			1,498.....	40	2 0 2			
1,46.....	2			1,461.....	40	3 1 0			
1,35.....	1			1,352.....	40	3 1 2			
1,33.....	4	1,33.....	3	1,329.....	40	2 1 4			
				1,315.....	20	4 0 0			
1,26.....	1	1,25.....	5	1,252.....	40	3 0 4	1,259.....	20	Joséphinite
		1,18.....	0,5						
		1,16.....	0,5	1,156.....	5	2 2 4			
				1,149.....	5	4 1 0			
1,14.....	0,5	1,14.....	6	1,146.....	5	3 2 2			

duction de la fiche A. S. T. M. de l'orégonite dont les intensités sont notées de 0 à 100.

Le dépouillement de ces relevés montre que la presque totalité du produit élaboré correspond à l'orégonite surtout pour le premier; l'alliage riche en fer en donne également en plus faible quantité; une partie de ce métal doit réagir séparément sur l'arsenic comme le suggère le diagramme reproduit ci-dessous.

Faute d'avoir pu nous procurer un alliage binaire riche en nickel nous en avons utilisé un autre présentant la composition pondérale suivante : Fe 15, Ni 77, Mo 4, Cu 4. Il a été traité comme les précédents, mais il a mieux réagi, un quart seulement de ses grains sont attirables à l'aimant contre deux tiers pour l'alliage riche en fer. Le radiogramme s'est enrichi



de nouvelles raies d'intensité notée 10, les réflexions (1 1 2) et (2 0 2) de l'orégonite étant tombées à 7; elles indiquent la présence de niccolite, de mauchérite et de la phase β d'Heyding et Calvert, les deux précédentes étant notées respectivement ε et δ par ces auteurs ([5]). Nous avons discuté le problème de leur identification par les rayons X lorsqu'elles sont simultanément présentes dans une Note précédente [([3]), *b*]. Buseck assimile tous ces composés à des solutions solides. Nous reproduisons une partie de son diagramme ternaire à 800°C, phase vapeur présente, en conservant la notation d'Heyding et Calvert, pour celles qui peuvent exister sous forme binaire stricte; la composition ternaire orégonite $(Fe_xNi_{1-x})_2As_{1+y}$ avec $0{,}15 \leq x \leq 0{,}62$, $-0{,}03 \leq y \leq 0{,}06$ est représentée par « og »; la phase θ, également ternaire très proche de la formule Fe_2NiAs est figurée par θ; la présence d'une phase liquide est indiquée par L [([1]), *c*].

En conclusion, l'orégonite a été obtenue par frittage de l'arsenic avec, d'une part, le mélange 2 Ni, 1 Fe, et l'utilisation de la pression à chaud;

d'autre part, la limaille d'alliages fer-nickel (36, 50 et 77 % en poids de ce dernier).

Cette variabilité de composition n'est pas un obstacle à l'élaboration du même composé; le métalloïde réagit sur l'alliage en proportion différente pour chacun des métaux de manière à former l'orégonite; celui qui demeure en excès s'unit à l'arsenic pour donner un arséniure susceptible d'exister sous forme binaire pure.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) *a.* P. R. Buseck, *Carnegie Institution of Washington, Year book*, 1962-1963, p. 200-210; *b. Ibid.*, p. 206; *c. Ibid.*, p. 202.

(2) American Society for Testing Materials.

(3) *a.* R. Pastant, 87e *Congrès des Sociétés savantes*, p. 605-606; *b. Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4243; *c.* 90e *Congrès des Sociétés savantes*, 1965 (sous presse).

(4) P. Ramdohr, Traité, *Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen*, 1960.

(5) R. D. Heyding et L. D. Calvert, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1207.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,
Faculté des Sciences,
94, *avenue de Lattre-de-Tassigny, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)*

MINÉRALOGIE. — *La composition minéralogique des moraines, preuve de l'érosion glaciaire régressive en Antarctique.* Note (*) de MM. **Jean Michot** et **Roland Souchez**, transmise par M. Paul Fourmarier.

Nous nous sommes rendus, avec la campagne d'été de l'expédition antarctique belgo-néerlandaise 1964-1965, dans la partie occidentale des Sör-Rondane, chaîne montagneuse située à environ 200 km de la base Roi Baudouin dans les Terres de la Reine Maud.

Cette chaîne, limitée au Sud par la calotte polaire, qui envoie au travers d'elle ses glaciers de drainage, est composée de deux ensembles métamorphiques allongés d'Ouest en Est. Le premier, septentrional, est constitué d'une alternance de divers types de gneiss lités à rubano-lenticulaires de composition granitique, adamellitique ou granodioritique, parmi lesquels apparaissent quelques roches à silicate de calcium. Le deuxième ensemble, méridional, est formé de gneiss homogènes de composition dioritique à tonalitique dans lesquels on observe des intercalations de roches vertes. Entre ces unités existe une zone de faiblesse jalonnée par des mylonites et par des masses intrusives de granite et de syénite.

Le glacier du Jenningsbreen dont nous allons étudier les dépôts morainiques se situe à la limite occidentale de deux des massifs intrusifs; on voit ainsi successivement apparaître sur sa rive droite une masse de syénite, puis de granite gris et rose qui s'interposent entre les gneiss lités du Nord et les gneiss homogènes du Sud alors que sa rive gauche est exclusivement gneissique (*fig.* 1). Ce grand glacier de drainage présente une pente plus forte, sorte de verrou-gradin taillé dans les gneiss du Sud, à l'endroit où il s'échappe de la calotte. L'étude de ses dépôts morainiques va nous permettre de démontrer le caractère régressif de l'érosion glaciaire, par recul du verrou-gradin parallèlement à lui-même. Les traits principaux de la composition minéralogique des roches constituant le bassin-versant du Jenningsbreen sont dégagés ci-dessous.

Les gneiss méridionaux contiennent surtout des plagioclases et des amphiboles, un peu de quartz, de biotite et d'épidote, mais sont exempts de microcline. La syénite est principalement composée de feldspath potassique et de pyroxène, d'un peu de biotite et d'amphibole, le quartz et le plagioclase étant pratiquement absents. Quant aux granites, ils sont riches en feldspath potassique (microcline), plagioclase et quartz et renferment accessoirement biotite, amphibole et épidote. Ces très grandes différences de composition constituent un élément favorable pour étudier le mode d'érosion glaciaire.

Dans une Note précédente ([1]), l'un de nous a pu montrer que les dépôts morainiques du Jenningsbreen étaient à unités lithologiques et qu'on pouvait y distinguer deux types principaux :

a. des rides continues formées de gros blocs (de syénite ou de granite), se soudant à l'amont aux parois et disparaissant vers l'aval, démunies de glace proche de la surface et ne contenant que 5 % de particules inférieures à 250 μ et 2 % inférieures à 100 μ dans la gamme des produits passant au tamis de 12 mm;

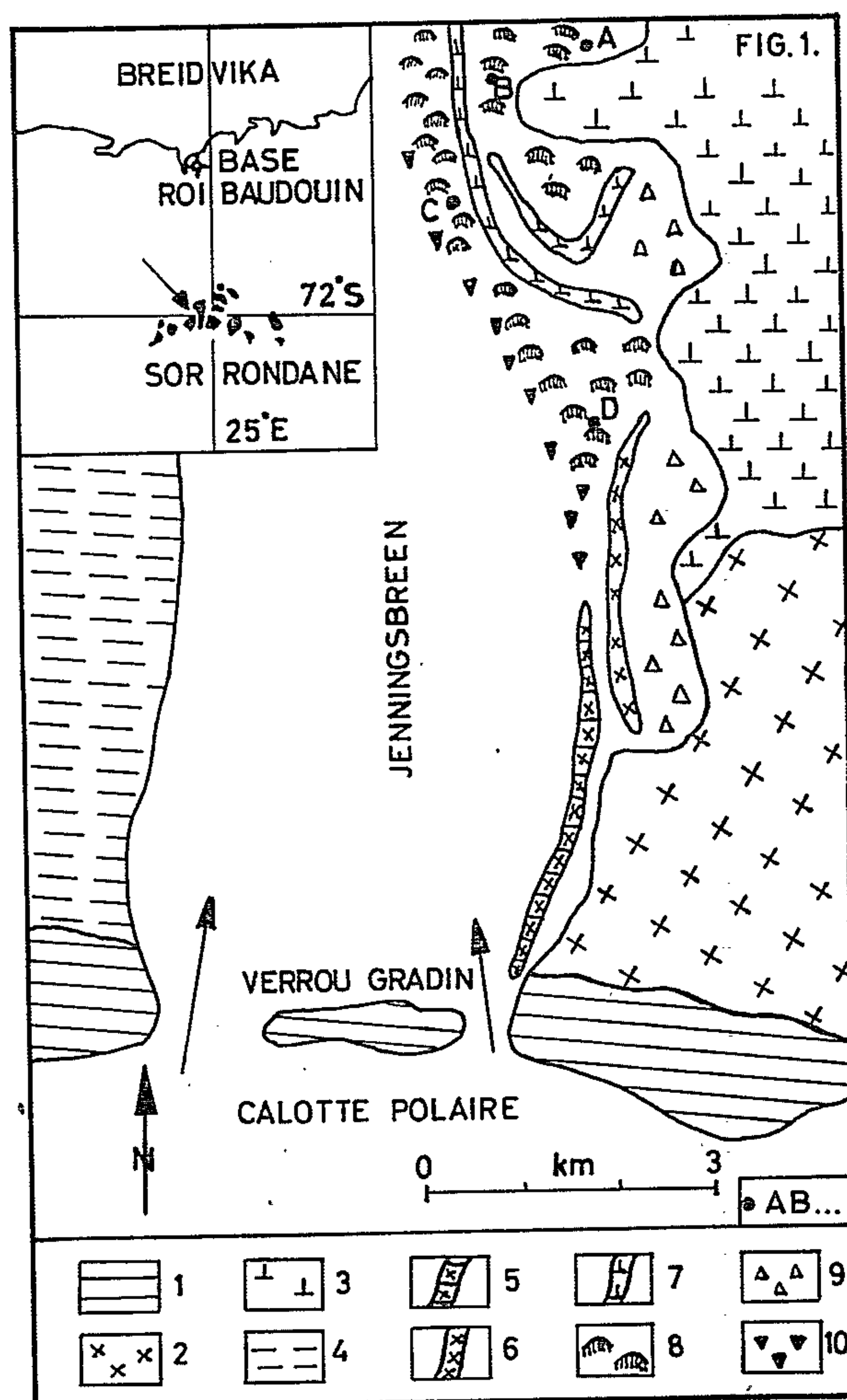


Fig. 1. — Schéma de localisation.

1, gneiss du Sud; 2, granite; 3, syénite; 4, gneiss lité; 5, moraine supraglaciaire à blocs de gneiss méridionaux et de granite; 6, moraine supraglaciaire à blocs de granite; 7, moraine supraglaciaire à blocs de syénite; 8, moraine sous-glaciaire à petits fragments de gneiss du Sud; 9, erratiques de névé et éboulis de pied de paroi; 10, cordon de blocs dont l'origine est en relation avec la moraine 5.

A, B, C, D, lieux de prise d'échantillons.

b. des monticules à noyaux internes de glace, essentiellement composés de fragments de gneiss du Sud, dépourvus de gros blocs (1 m et plus) et contenant environ 17 % de particules inférieures à 250 μ et 7 % inférieures à 100 μ dans la gamme des produits passant au tamis de 12 mm.

Les rides à gros blocs sont des moraines supraglaciaires nourries par l'évolution des versants taillés dans les syénites ou les granites. Les seconds dépôts, par contre, sont d'origine sous-glaciaire et l'abondance des gneiss du Sud indique déjà l'importance de l'érosion sur le verrou-gradin taillé dans cette roche.

L'étude de la composition minéralogique des dépôts morainiques comparée à celle des roches, permet de préciser cette interprétation en mettant en valeur la notion d'érosion régressive glaciaire. Les moraines supraglaciaires ont une composition fort semblable à celle de la roche mère qui leur donne naissance. Elles ne sont pratiquement pas contaminées par les moraines sous-glaciaires, même si celles-ci les longent de part et d'autre. Ainsi la moraine supraglaciaire provenant du massif granitique présente la même abondance en feldspath potassique rose et

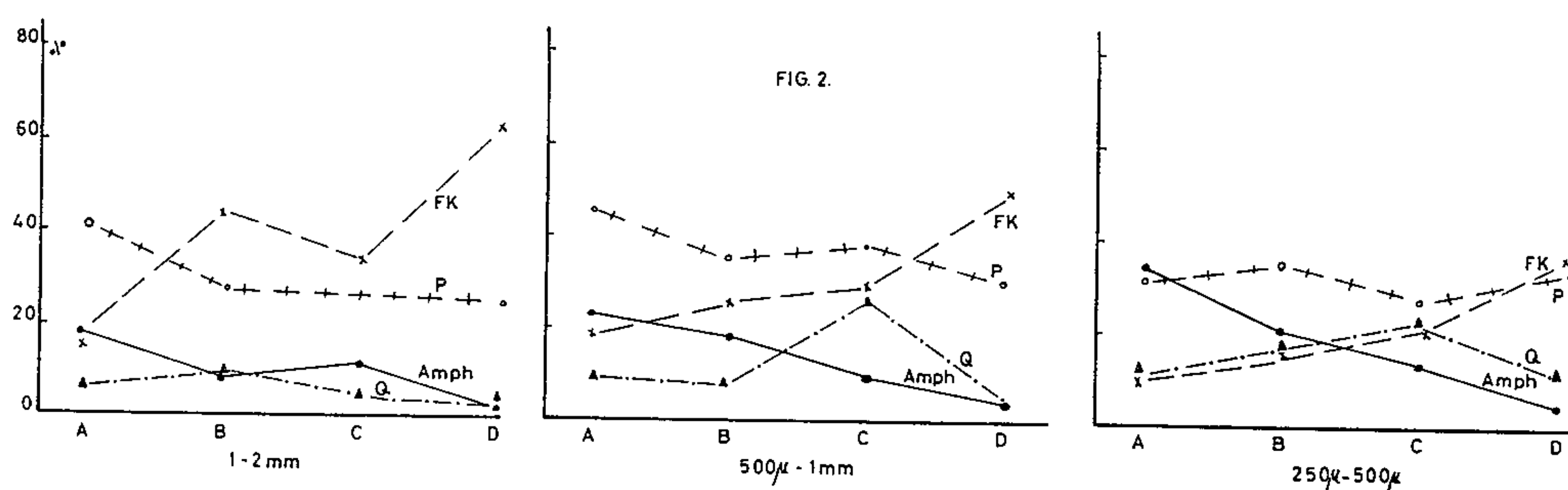


Fig. 2. — Variation des teneurs minéralogiques de trois fractions granulométriques des moraines sous-glaciaires du Jenningsbreen (de A, la plus récente, à D, la plus ancienne).

P, plagioclase; Q, quartz; FK, feldspathpotassique; Amph, amphibole.

en plagioclase que la roche; ainsi la moraine supraglaciaire issue du massif de syénite montre la même dominance du feldspath potassique et du pyroxène. De même d'ailleurs, les moraines situées à proximité immédiate du verrou-gradin ont un faciès minéralogique (plagioclase et amphibole prédominants), pratiquement identique à celui des gneiss méridionaux.

Plus intéressante encore est la comparaison des moraines sous-glaciaires (*fig.* 2). Si l'on considère la plus ancienne de celles que nous avons examinées, c'est-à-dire celle qui, située près des parois, est séparée du glacier par la ride de syénite, on constate une contamination importante par le granite, contamination attestée par une teneur plus élevée en feldspath potassique et le maintien des proportions en plagioclase et quartz. Bien que nous soyons à cet endroit au niveau de la partie septentrionale du massif syénitique, une contamination par cette roche est donc exclue, ce que confirme en outre l'absence du pyroxène. C'est donc bien le granite qui modifie le faciès minéralogique des moraines sous-glaciaires. On remarque d'ailleurs que cette contamination est progressive, qu'elle

est plus poussée pour les monticules les plus externes, donc les plus anciens. Or, ces observations sont faites bien en aval de l'affleurement granitique, ce qui montre que l'érosion sous-glaciaire a d'abord été active au niveau des granites et des gneiss méridionaux avant de l'être uniquement dans ces derniers. Le verrou-gradin a donc été taillé partiellement dans les granites de rive droite et les gneiss de rive gauche, a ensuite reculé pour se trouver dans sa position actuelle, uniquement dans les gneiss méridionaux, après avoir longé le massif granitique. Comme, en outre, ce verrou présente toujours une pente forte, la notion d'érosion régressive glaciaire par recul du verrou-gradin parallèlement à lui-même est ainsi mise en valeur. La rupture de pente se situant au débouché de la calotte polaire, au lieu de naissance du glacier de drainage, son recul par érosion régressive permet peut-être d'expliquer l'allongement sinon la naissance des vallées échancrant la chaîne.

Par ce recul et le creusement qui en résulte, les parties en aval de la calotte se trouvent isolées et perchées et subissent une ablation notamment par avalanches de glace. En certains endroits, elles ont même disparu et les formes moutonnées perchées qui subsistent, loin de signifier un retrait important de l'inlandsis, sont plutôt à considérer comme le corollaire de l'évolution que nous avons décrite.

Autre conclusion, les moraines présentant des faciès minéralogiques fort semblables aux roches locales, l'érosion semble surtout active à la périphérie de la calotte, cette dernière ayant, dans le secteur étudié, un rôle de protection.

(*) Séance du 8 novembre 1965.
(1) R. Souchez, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4347.

*(Service et Laboratoires de Minéralogie et de Pétrologie,
Service de Géomorphologie,
Université libre de Bruxelles,*
50, *avenue F.-D.-Roosevelt, Bruxelles, 5, Belgique.)*

GÉOLOGIE STRUCTURALE. — *Précisions stratigraphiques et microstructurales sur le Permien et le Trias basal de la haute vallée de la Roya (massif de l'Argentera, Alpes-Maritimes).* Note (*) de MM. **André Guillaume** et **Jean-François Toussaint**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Existence d'un hard-ground dans la partie basale du « Trias moyen ». Age alpin *s. l.* de deux schistosités régionales affectant les terrains siliceux de ce secteur. Ces schistosités sont elles-mêmes antérieures à des diaclases pouvant correspondre à une surélévation relativement récente de l'Argentera.

La haute vallée de la Roya est taillée, au Nord-Est de Fontan, dans le massif paléozoïque de l'Argentera et ses auréoles sédimentaires. Les données fondamentales sur la stratigraphie du Permien et du Trias de ce secteur ont été apportées par P. Fallot, A. Faure-Muret (1) et J. Ricour [(2), (3)]. Trois publications récentes [(4), (5), (6)] ont, d'autre part, donné des précisions sur cette question. On sait principalement depuis les travaux de P. Fallot et A. Faure-Muret (1) que la couverture mésozoïque-tertiaire du massif ancien est, en général, désolidarisée de son substratum siliceux au niveau de la base des formations rapportées classiquement au Trias moyen. B. Gèze a insisté, d'autre part, sur les décollements différenciels qui s'effectuent à différents niveaux de la couverture sédimentaire en notant que des brèches tectoniques apparaissaient, dans ce cas, à la base des niveaux décollées (7). M. Lanteaume, dernièrement, a souligné qu'à la base du Trias moyen, les « cargneules inférieures » sont le terme d'altération de la mylonite de base soulignant le décollement de la couverture (8).

Stratigraphie. — Dans la vallée de la Roya, en amont de Fontan, le Paléozoïque terminal est constitué, au Sud par une série schisteuse bariolée rouge (surtout) et verte qui peut être assimilable à la série de Capeirotto (1), et au Nord, principalement par une série à dominante gréseuse offrant le faciès du Bego (*s. l.*). La première de ces séries montre quelques passées gréseuses et de belles figures de sédimentation (ripples, figures « de charge », etc.) : La seconde est par endroits conglomératique. Ces deux séries sont assimilables au Permien supérieur [(1), (4), (6)] mais leurs relations sont ici difficiles à préciser. Elles sont recouvertes par des grès clairs, en général bien lités, qui forment un ressaut morphologique, sont attribuables au Werfénien inférieur, et ont déjà été décrits en détail [(1), (9)]. Cet ensemble débute par un niveau conglomératique à galets roses qui offre le faciès du « Permo-Trias » des zones internes. Ce niveau ravine le Permien, soulignant ainsi une discordance connue depuis longtemps dans cette région. Si l'on attribue les grès sus-jacents au Werfénien inférieur, avec cependant quelques restrictions (2), cette discordance marque sensiblement la phase palatine. Le Werfénien inférieur ainsi compris passe vers le haut à des niveaux schisteux bariolés qui

admettent, à la base, surtout des passées gréseuses et au sommet, surtout des passées calcaréo-dolomitiques. Viennent ensuite, en continuité *semble-t-il* des niveaux de calcaires dolomitiques et dolomies plus ou moins cargneulisés et bréchiques formant, à la base du Trias moyen, les « cargneules inférieures » des auteurs. Celles-ci affleurent sur le chemin qui conduit de Granile au Mont de Bonsapel en X = 1019; Y = 207,2 (coordonnées Lambert). Elles sont formées là par des brèches à ciment cargneulisé, par endroits ferrugineux, et à éléments calcaires. Cet ensemble est surmonté par une croûte ferrugineuse qui ne peut être interprétée comme un filon post-tectonique. Cette croûte supporte une nouvelle brèche à éléments calcaires liée stratigraphiquement à la base de la série formant la falaise calcaire rapportée rituellement au Trias moyen. Si les « cargneules inférieures » montrent, en général, des niveaux mylonitiques, il faut souligner que certains d'entre eux au moins sont donc d'anciens conglomérats. Il faut rapprocher ce fait d'autres décrits récemment ailleurs, au Sud de Viève [Trias moyen reposant localement directement sur le cristallin ou Werfénien supérieur absent ([9])], au Monte Chiamossero [Werfénien supérieur absent dans les séries A et B de ce massif ([10])] et dans l'extrémité nord occidentale du massif ancien [conglomérats dans les cargneules inférieures ([11])]. Ces anomalies posent des problèmes paléogéographiques qui s'inscrivent dans celui, plus vaste, du « seuil vindélicien ».

Tectonique. — Les terrains siliceux de la région étudiée sont affectés par des plis parfois aigus dirigés Nord-Ouest - Sud-Est à Ouest-Nord-Ouest - Est-Sud-Est. Le Werfénien participant aux structures, celles-ci procèdent donc de la tectonique alpine *s. l.* Ces plis peuvent toutefois, à la limite, correspondre à un rajeunissement de structure plus anciennes puisque des plis anté-werféniens de direction Est-Ouest sont signalés ailleurs ([12]).

Les schistes bariolés du Permien sont affectés par plusieurs schistosités dont deux sont régionales. L'une (s 1) est dirigée sensiblement Nord-Ouest-Sud-Est et pend en moyenne à 60° vers le Nord-Est. Cette schistosité est recoupée par une deuxième schistosité (s 2) de direction peu différente mais de pendage moyen (vers le Nord-Est) plus fort (80°). Ces schistosités existent aussi dans le Werfénien supérieur; comme les plis précités, elles ressortissent donc à la tectonique alpine. Le fait qu'elles ne soient que peu ou pas marquées dans le Werfénien inférieur et dans le Permien de type Bego, est dû aux propriétés mécaniques du matériel intéressé. D'autres schistosités repérées localement dans le Permien relèvent peut-être de la tectonique antétriasique. L'ensemble Permien-Werfénien est, d'autre part, recoupé par de nombreuses diaclases postérieures à s 2.

Si l'âge (werfénien à tertiaire) des plis affectant les terrains siliceux peut prêter à discussion, il est tentant de lier l'apparition des deux schistosités décrites ici aux arrivées pendant le Tertiaire des nappes internes de terrains sédimentaires et de « socle ». Les diaclases postérieures peuvent être dues à la surrection tardive du massif cristallin.

L'étude microtectonique de régions voisines pourra apporter sur tous ces points des précisions intéressantes. Il faut noter à ce sujet l'absence dans le dôme de Barrot de la schistosité reconnue tout près de là dans la partie externe de l'Argentera ([13]). Si cette schistosité s'avère être régionale et alpine, il faudra soit admettre un rapprochement tectonique important entre Argentera et dôme de Barrot, soit placer le front de schistosité à la limite entre ces deux massifs.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

([1]) A. FAURE-MURET, *Mém. Carte géol. Fr.*, 1955 (avec bibliographie régionale détaillée).
([2]) J. RICOUR, *Ibid.*, 1962.
([3]) Résumé *in* M. LANTEAUME, *Thèse* (1re Thèse), 1 volume, Paris, 1962.
([4]) J. VERNET, *Colloque sur le Trias de la France*, 1963, p. 194-201.
([5]) A. GUILLAUME, *Rev. Géogr. phys et Géol. dyna.*, (2), 5, 1962, p. 13-28.
([6]) F. et D. LAURENTIAUX-VIEIRA, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3018.
([7]) B. GÈZE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2733.
([8]) M. LANTEAUME, *Thèse*, (2e Thèse), I, 1962, Paris, p. 82.
([9]) A. RIVIÈRE, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, XXXI, no 168, 1928, p. 201-221.
([10]) A. GUILLAUME, *Archives des Sciences*, 15, 1962, p. 573-589.
([11]) C. STURANI, *Mém. Ist. geol. Univ. Padova*, 22, 1962.
([12]) A. FAURE-MURET, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1361.
([13]) R. D. SCHUILING, *Geol. en Mijnb.*, nouv. série 18, 1956, p. 227; J. VERNET, *Trav. Lab. Géol. Fac. Sc. Grenoble*, 34, 1958, p. 219-290.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

STRATIGRAPHIE. — *Découverte d'un gisement fossilifère dans les formations continentales tertiaires du Poitou.* Note (*) de M[lle] **Suzanne Durand** et M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les argiles grises inférieures de la carrière Brousse-Bonneau à Vernon (Vienne) renferment des débris végétaux. L'examen des pollens ne permet pas de trancher de façon certaine entre un âge miocène ou pliocène, mais les sédiments de Vernon ne peuvent en aucun cas être rattachés à l'Éocène, comme on le pensait généralement, ni au Cénomanien, comme on l'a parfois suggéré.

Les formations continentales tertiaires de la feuille de Poitiers (1/80 000) s'ordonnent grossièrement en auréoles parallèles à la bordure du Massif Central. On trouve d'Est en Ouest :

— des grès à ciment argileux, silicifiés, dits grès argilolithes, qui sont l'équivalent des grès de Brenne. Ils affleurent surtout à l'Est de la Gartempe et sont associés à des sédiments détritiques meubles et à des minerais de fer;

— entre la Gartempe et la Vienne, les grès argilolithes sont subordonnés à une série lacustre constituée par des marnes, des argiles à meulière et des calcaires (calcaires de Leignes);

— à l'Ouest de la Vienne, le Tertiaire est essentiellement constitué par des marnes, généralement peu épaisses, associées à proximité de la vallée (Lhommaize, Goueix, Bouresse) à des meulières, et surtout par des sédiments argilo-sableux;

— au Sud de la Clouère, enfin, on connaît d'importants dépôts lacustres : marnes et calcaires (Champagné-Saint-Hilaire).

Toutes ces formations sont recouvertes et parfois remaniées par des sédiments grossiers à nombreux galets de quartz. On les considère comme fluviatiles, mais leurs aires d'épandage n'ont aucun rapport avec le réseau hydrographique actuel.

Aucune des assises citées n'est, à strictement parler, datée. On peut toutefois supposer que, par analogie avec le Brenne, les grès argilolithes, sont bartoniens. De même peut-on rattacher les niveaux lacustres de la feuille de Poitiers à l'Oligocène inférieur, par comparaison avec les gisements des régions voisines. Quant aux formations grossières à galets de quartz, elles sont généralement notées mio-pliocènes depuis la révision de la feuille de Poitiers par J. Goguel ([1]).

La carrière Brousse-Bonneau à Vernon (à une vingtaine de kilomètres au Sud-Est de Poitiers) se situe dans la zone où les sédiments sablo-argileux sont prédominants (entre Vienne et Clain). On trouve à Vernon, trois niveaux principaux, de haut en bas :

— un complexe détritique grossier de teinte souvent rouge brique, qui renferme des masses considérables de pisolithes ferrugineux isolés, ainsi que quelques galets siliceux; son épaisseur est de 2 à 3 m;

— des sables fins, clairs, au sein desquels peuvent se différencier des lentilles argileuses kaoliniques, et de minces niveaux de grès ferrugineux. Leur épaisseur est très variable, elle peut atteindre 10 m. Il n'est pas toujours aisé, à Vernon, de se faire une idée exacte du rapport de ces sables avec les autres assises, toutefois les coupes qu'on peut relever aux environs de Fleuré (à quelques kilomètres au Nord de Vernon) montrent toujours les sables superposés aux argiles inférieures;

— argiles grises ou noires, très fines, dont la puissance peut atteindre 12 m à Vernon, mais être réduite à 1 ou 2 m à Fleuré. Elles reposent directement sur les calcaires jurassiques.

Les sédiments de Vernon ont été attribués, soit à l'Éocène, soit au Cénomanien.

C'est à cause de l'analogie de faciès avec les argiles grises de la base du Cénomanien que G. Mathieu (²) range les niveaux de Vernon dans le Crétacé supérieur. Sans être affirmatif, G. Monek (³) a récemment exprimé la même opinion en se fondant sur des mesures de géotechnique.

Pour J. Goguel (⁴), ils représentent l'équivalent latéral des grès argilolithes et constitueraient un faciès un peu particulier des argiles et sables marbrés (sidérolithique) de l'Éocène supérieur. C'était d'ailleurs déjà l'opinion de Le Touzé de Longuemar (⁴).

A. Vatan (⁵) classe les sédiments de Vernon parmi les assises continentales éocènes issues des roches du Permo-Trias. Il s'appuie pour cela, sur le cortège des minéraux lourds (% des minéraux transparents des sables selon Vatan : andalousite, 16; staurotide, 1; disthène, 1; sillimanite, 13; rutile, 10; anatase, 28; brookite, 5; tourmaline, 10; zircon, 15; corindon, 1).

A la suite d'une période particulièrement sèche, l'un d'entre nous (M.S.) a eu la possibilité d'observer la base des argiles grises, habituellement submergée, et d'y recueillir de nombreux débris végétaux. L'existence de restes fossiles a déjà été signalée à Vernon par A. Vatan, mais les échantillons confiés à M. Firtion n'ont été ni étudiés, ni retrouvés. L'analyse pollinique des sédiments que nous avons pu recueillir a été faite au Laboratoire de Géologie de Rennes (S.D.).

Tous les pollens d'arbres dénombrés (335) peuvent être classés dans un des trois groupes reconnus dans le Cénozoïque de Rhénanie (⁵) :

— Types de pollens qui existent encore dans le Pleistocène récent : *Pinus* très abondants (80 % des grains comptés, type haploxylon le plus fréquent, formes de tailles variées); *Picea*, 1 %; *Quercus*, 1 %, *Alnus*, 0,25 %; *Betula*, 0,25 %.

— Types de pollens disparaissant à la fin du Pliocène ou au début du Quaternaire (Villafranchien) : *Sciadopitys*, 0,75 %; *Sequoïa*, 0,25 %;

Taxodium, 0,25 %; *Tsuga*, 1,25 %; *Nyssa*, 0,25 %; *Tricolporopollenites cingulum oviformis*, 2,25 %; *Tricolporopollenites megaexactus exactus*, 3,25 %; *Tricolporopollenites liblarensis*, 2 %; soit au total 10,25 %.

— Types de pollens miocènes : *Triatriopollenites coryphaeus*, 1 %; *Tricolporopollenites pseudo cingulum*, 0,25 %; *Tricolporopollenites cingulum pusillus*, 4,25 %; soit au total 5,50 %.

A ces pollens s'ajoutent des formes rapportées aux Cupressacées : *Inaperturopollenites dubius*, des pollens de Graminées, *Carex*, Tricacées et des restes de *Botryococcus*.

Ces résultats ne permettent pas de situer avec précision les argiles de Vernon dans l'échelle stratigraphique; ils sont en faveur d'un âge pliocène inférieur : les formes miocènes en faible proportion dans l'assemblage pollinique ne sont représentées que par trois espèces pouvant atteindre le Pliocène, tandis que manquent les pollens généralement abondants dans le système antérieur. Il est en tout cas exclu que les sédiments de Vernon puissent être rangés dans le Cénomanien ou l'Éocène.

Cette découverte est importante pour plusieurs raisons :

— on possède maintenant un point de repère à peu près daté dans les formations continentales tertiaires du Poitou, c'est un fait assez rare pour être signalé;

— l'étude des caractères sédimentologiques des échantillons de Vernon permet, d'autre part, d'affirmer que l'importance de la sédimentation mio-pliocène a été sous-estimée : à l'ouest de la Vienne la plupart des sédiments sablo-argileux ne doivent pas être assimilées aux sables et argiles marbrés éocènes, ils sont beaucoup plus récents, au reste on les trouve parfois superposés aux niveaux lacustres oligocènes;

— on ne saurait trop insister sur le danger que présente le rapprochement de niveaux dont les faciès peuvent ressembler à ceux des argiles grises de Vernon, mais qui ont pris naissance à des époques très différentes. C'est ainsi que dans le Sud du Poitou (feuilles de Confolens et de Rochechouart) on connaît des argiles grises qui représentent un faciès légèrement modifié des marnes bleues du Toarcien; les niveaux de base du Cénomanien contiennent aussi des argiles grises; on en rencontre également dans l'Éocène des Charentes; on a signalé au Nord-Est de La Rochefoucauld, à la carrière Péruzet, des argiles grises à flore miocène (7); celles de Vernon enfin, semblent être plus récentes.

Il faut d'ailleurs noter que ces diverses assises peuvent, en général, être distinguées les unes des autres par examen de la minéralogie des argiles. Le Toarcien est surtout composé d'illite, le Cénomanien contient beaucoup de montmorillonite (8); l'Éocène est très riche en kaolinite. En ce qui concerne les argiles de Vernon, nous avons trouvé les résultats suivants (M.S.) : pour quatre échantillons de Fleuré et Vernon, les intensités relatives des réflexions (001) des minéraux argileux sont de : kaolinite, 8,2; illite, 0,9; montmorillonite, 0,9.

Cette composition est voisine de celle des niveaux miocènes de Péruzet, pour un échantillon : kaolinite, 7,4; illite, 1,0; montmorillonite, 1,6.

Les niveaux tertiaires se distinguent mal entre eux car, à partir de l'Éocène, ils procèdent les uns des autres par remaniements successifs.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) *C. R. Coll. Cart. géol. Fr*,. 39, 1938.

(2) *Extension réelle du Cénomanien dans le détroit du Poitou* (*C. R. 87e Cong. Soc. Sav.*, Poitiers, 1962).

(3) G. Monek, *Contribution à l'étude des corrélations existant entre les caractéristiques géologiques et géotechniques d'une formation meuble* (*Thèse 3e Cycle*, Besançon, 1964).

(4) *Études géologiques et agronomiques dans le département de la Vienne*, Poitiers, 1870.

(5) *La sédimentation continentale tertiaire dans le bassin de Paris méridional* (*Thèse*, 1947).

(6) G. von Brelie, *Zur pollenstratigraphischen Gliederung des Pliozans in der Niederrheinischen* (*Bucht. Fortsch. Geol. Rhein. u. Westfal.*, 4, 1959, p. 27-54).

(7) G. Chauvet et J. Welsch, *Les plantes miocènes de Péruzet près de la Rochefoucauld* (*Charente*) *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1916, p. 145).

(8) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1826.

(*Institut de Géologie, rue du Chaber, Rennes, Ille-et-Vilaine* et *Laboratoire de Géologie historique, Faculté d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

GÉOMORPHOLOGIE. — *Découverte d'un dépôt attribuable au Normannien dans l'estuaire de la Seine, au pied du pont de Tancarville (Seine-Maritime).* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Lautridou** et **Pierre-Alain Dupeuble**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La présence d'un dépôt d'estuaire sous un limon würmien atteste l'âge vraisemblablement normannien de cette formation et montre que l'auge alluviale de la Seine avait déjà, antérieurement au würm, été creusée jusqu'à son niveau actuel.

Au cours de recherches portant sur le rebord Sud du pays de Caux ([1]) l'un d'entre nous (J.-P. L.) a trouvé un gisement riche en faune et en microfaune. La présente Note a pour but de donner sommairement les premiers résultats apportés par l'étude de cette coupe.

A 200 m à l'Ouest du pont de Tancarville, au pied du versant Nord de la Seine, une petite carrière permet d'observer trois horizons différents. La base de la coupe est située au niveau de la plaine alluviale actuelle de la Seine, soit à 6 m N.G.F.

Description de la coupe. — De haut en bas se succèdent un limon sableux calcaire, puis un sable non calcaire, et enfin un sable calcaire.

Le *limon sableux calcaire* possède 17 % de carbonate de calcium. A sa base de nombreux éclats de silex témoignent d'une cryoclastie intense. Le sommet du limon est lehmifié sur 1 m; l'ensemble possède une épaisseur variant entre 2 et 3 m.

Le *sable jaunâtre non calcaire*, dont l'épaisseur varie de 1 à 6 m, se caracrérise par sa finesse (sa médiane étant de 210 μ) et son excellent classement : L'indice S_0 de Trask est de 1,3. La stratification en grosses veines marron horizontales apparaît nettement.

Le *sable calcaire*, jaune clair, raviné par la couche précédente, se présente comme un sable fin et bien trié, avec une médiane de 120 μ et un indice de Trask de 1,2. Il diffère totalement du sable non calcaire; en effet : 1° il possède 30 % de carbonate de calcium; 2° ses grains sont plus émoussés et moins éolisés; 3° il contient de la glauconie (6 % entre 50 et 160 μ) et un cortège de minéraux lourds dominé par le groupement grenat-épidote-amphibole, alors que les sables non calcaires ont un cortège formé de zircon, de tourmaline et de minéraux de métamorphisme. Les sables résiduels tertiaires situés au sommet du versant dans des poches de l'argile à silex, présentent les mêmes caractéristiques granulométriques, morphoscopiques, pétrographiques que les sables non calcaires de la coupe : ils ont ruisselé sur le versant.

Les sables calcaires contiennent, de plus, une faune et une microfaune qui ont fait l'objet de déterminations.

Faune et microfaune du sable calcaire. — La faune, étudiée par K. A. Maury, directeur du Muséum de la ville du Havre, comprend un mélange de formes marines et de formes d'eau douce.

Faune Marine : *Cingulia* sp., *Turbonilla* sp., *Cæcum glabrum*, *Cæcum trachæ*, *Parastrophia folini* Bacq. Dantz et Dollfuss, *Cardium*.

Cette faune se retrouve dans les tangues marines actuelles ([2]).

Faune d'eau douce : *Bythinia tentaculata*, *Valvata piscinalis*, *Ancylus*, *Planorbis* sp.

Quant à la microfaune, déterminée par l'un de nous (P.A.D.), elle comprend :

Foraminifères : *Lagena williamsoni* Alcock, *Angulagerina angulosa* Williamson, *Bolivina variabilis* Williams *B.* cf., *pseudoplicata* Heron, Allen, Earland, *Elphidium crispum** Linné, *E. incertum** Williams., *E. advenum** Uhsman, var., *Streblus beccarii** Linné, *Discorbis nitida* Williams., *Cibidides* cf. *refulgens* Montfort, *C. pseudoungerianus* Cushman.

Il s'agit d'une faune essentiellement marine. Toutefois, les noms d'espèces suivis d'un astérisque sont des formes capables de supporter une importante diminution de salinité, en particulier *Streblus beccarii* qui se trouve dans les estuaires et les étangs côtiers.

Ostracodes : 1° espèces marines : *Aurilia convexa* Baird, *Loxoconcha rhomboidea* Fischer, *Semicytherura striata* Sars, *Cytheropteron latissimum* Norman; 2° espèce littorale : *Hemicytherideis elongata* Brady; 3° espèce lagunaire : *Cyprideis torosa* Jones; 4° espèces d'eau douce et légèrement saumâtre : *Ilicypris gibba* Ramdohr, *Candona angulata* C.W. Muller, *C. compressa* Koch.

Les ostracodes ont été déterminés d'après le travail de C.W. Wagner ([3]). Ces ostracodes et foraminifères vivent tous actuellement dans la Manche ([4]).

Conclusions. — Ainsi, la faune et la microfaune de ce sable calcaire laissent à penser qu'il constitue un dépôt d'estuaire.

La présence dans le limon calcaire de nombreux individus de *Pupilla muscorum* et *Trichia hispida* en proportion égale, ainsi que l'existence d'un lehm, indiquent l'âge würmien de ce limon.

De sorte que ce dépôt d'estuaire est antérieur à la régression wurmienne et vraisemblablement normannien. Son gisement au niveau de la plaine alluviale récente montre que la vallée de la Seine avait déjà été, antérieurement au Würm, creusée jusqu'à son niveau actuel.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

([1]) J. P. Lautridou, *Les formations superficielles de Saint-Romain (pays de Caux), leur contribution à l'étude morphologie de la région* (*Thèse de 3e cycle*, Caen, octobre 1965).

([2]) J. Guyader et A. Maury, *Bull. Soc. géol. Norm.*, 52, 1962, p. 30-36.

([3]) C. W. Wagner, *Sur les Ostracodes du Quaternaire récent des Pays-Bas et leur utilisation dans l'étude géologique des dépôts holocènes* (*Thèse Univ.*, Paris, 1957).

([4]) P. A. Dupeuble, *Contribution à l'étude des sédiments et de la microfaune de la région de Roscoff (Finistère)* (*Thèse 3e cycle*, Paris, 1964).

(J.-P. L. : *Centre de Géomorphologie du C. N. R. S., rue des Tilleuls, Caen, Calvados*
et P.-A. D. : *Laboratoire de Micropaléontologie, Faculté des Sciences, 191, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

HYDROGÉOLOGIE. — *Résultats de mesures d'activité en tritium de certaines eaux du Sud-Ouest.* Note (*) de MM. **Paul Lévêque** et **Michel Vigneaux** (1), présentée par M. Pierre Pruvost.

La mesure de l'activité en tritium des eaux de pluie, de lacs, de nappes et de végétaux fournit, grâce à la distribution de cet isotope, des enseignements sur la stratification saisonnière des lacs, le mécanisme de l'alimentation des nappes superficielles et l'influence de la nappe sur la distribution du tritium dans quelques végétaux courants. Seule, la frange supérieure des nappes non influencées par les pompages, semble actuellement atteinte par le tritium.

La mesure de l'activité en tritium des eaux de pluie est une opération déjà réalisée de façon systématique dans certains pays, sur des échantillons provenant de stations réparties en fonction des paramètres climatiques. Cette étude a été facilitée par l'augmentation considérable (plusieurs centaines de fois) de l'activité antérieure à 1952, début des premières séries d'explosions d'armes nucléaires.

Les observations effectuées en France n'ont eu, jusqu'à ces derniers temps, aucun caractère systématique, sauf en ce qui concerne la mesure de l'activité en tritium de l'hydrogène libre et de l'eau atmosphérique dans la région parisienne (2).

Récemment, une première tentative de comparaison entre l'activité d'eaux de pluie et celle d'une nappe, a été faite sur le bassin versant des sources d'Évian (3).

Poursuivant depuis plus de deux ans des recherches sur ce sujet, il nous a été possible d'obtenir un certain nombre de résultats sur des échantillons provenant de stations de prélèvement situées notamment à Pierrelatte, dans la vallée du Rhône, au cap de la Hague, au site du barrage du Mont-Cenis, enfin à proximité du lac de Cazaux, situé à 15 km au Sud d'Arcachon en Gironde (1).

Ce lac, disposé dans un sillon interdunaire, à l'altitude + 21 m, a une superficie de 56 km² environ, sa plus grande longueur étant de 11 km dans le sens Nord-Sud. Nous ne parlerons ici que des premières mesures de la région de Cazaux.

Le tritium a été mesuré en scintillation en phase liquide, après enrichissement effectué sur tous les échantillons, par électrolyse à basse température, suivant le principe d'Östlund mis au point à Vienne par B. Payne et J. Cameron (4). Certaines électrolyses ont été poussées jusqu'à des coefficients d'enrichissement de l'ordre de 22.

Le tableau ci-contre donne les principaux résultats.

Examen des résultats. — Bien que ces études soient encore assez éloignées de leur terme, les valeurs énoncées posent d'ores et déjà quelques problèmes.

1° La répartition de l'activité des eaux de pluie en fonction du temps est normale. On retrouve le cycle annuel des variations de l'activité,

	Activité en U. T. (*).	Pluies et neige. — Hauteur en mm (**).	Lac. Peyroutas.	Lac. Surface.	Lac. — 7 m.	Lac. — 14 m et — 17 m.	Lac. Nappes.	Observations.
31 août 1963	–	–	–	440	–	–	–	–
1er au 15 nov. 1963	1680	48	–	–	–	–	–	Hauteur max : 19 le 6 nov. 1964 Vents Nord-Ouest
22 décembre 1963	–	–	–	–	–	–	55	–
28 » »	–	–	–	430 450	–	–	–	–
9 mars 1964	1070	13,4	–	–	–	–	–	Hautes pressions. Vents Nord
25 » »	1150	3,1	–	–	–	–	–	Pluie continue
26 » »	550	–	–	–	–	–	–	Fin de la période précédente
1er et 2 avril 1964	–	–	–	–	–	–	30 et 32	–
16 et 17 avril 1964	1670	4,5 et 2,4	–	–	–	–	–	Pluie continue Vents Sud et Sud-Est puis Ouest et Nord-Ouest Remontée de la tropopause
31 juil. et 1er août 1964	240	4,2 et 3,9	–	–	–	–	–	Faible perturbation locale Vents Ouest
7 août 1964	480	2,4	–	–	–	–	–	Vents chauds du Sud-Ouest
9 et 10 août 1964	420	1,9 et traces	–	–	–	–	–	Pluie fine. Vents Ouest
17 et 18 » »	670	8,5 et 1,3	–	–	–	–	–	Orages puis pluie continue Vents Sud puis Ouest
1er septembre 1964	–	–	–	500	–	–	–	–
6 mars 1965	509	2,7	–	–	–	–	–	Vents Nord et Nord-Ouest
18 » »	173	13,5	–	–	–	–	–	Vents Ouest. Tempête
14 mai »	–	–	530	383 (20°2)	417 (16°1)	361 (14°6)	–	–
21 » »	–	–	–	–	–	–	289	–
15 juin »	–	–	393 (21°2)	343 (19°9)	323 (18°6)	359 (18°1)	–	–
26 septembre 1965	–	–	–	–	–	–	168	–
17 octobre »	–	–	–	–	–	–	89	–

(*) L'unité tritium (U. T.) correspond à la concentration d'un atome de tritium pour 10^{18} atomes d'hydrogène ^1H, soit 3.10^{-15} curies par gramme d'eau.

(**) Résultats communiqués par la Station météorologique de Cazaux. Les chiffres de précipitation sont comptés de 6 h à 6 h temps universel.

avec une augmentation en février, mars et avril. Assez paradoxalement, la neige du 9 mars 1964 manifeste une activité inférieure à celle de la pluie pour la même époque. On constate fréquemment l'inverse.

La valeur élevée de l'échantillon des 16 et 17 avril 1964 est assez remarquable et est due à une situation atmosphérique exceptionnelle : à la suite de vents Sud et Sud-Est, la rencontre d'un front froid a relevé très sensiblement la tropopause et la stratification nuageuse a atteint, de ce fait, de fortes altitudes, puisant dans le stock de tritium [(5), (6)].

La diminution observée en juillet et en août est également conforme aux constatations normales, tant dans des zones à influence océanique que continentale.

Toutefois, dans le cas de la station de Cazaux, la proximité de l'océan, distant de 8 km seulement de la station, influe de façon déterminante sur l'activité des eaux de pluie. En effet, la provenance des pluies du secteur Ouest et l'évolution à basse altitude des masses nuageuses, conduit à une régularisation et à un abaissement net de l'activité par les masses océaniques pauvres en tritium (5). Par contre, la pluie des 17 et 18 avril 1964 de type « continu », correspond à un relèvement sensible de l'altitude des masses nuageuses, d'où une remontée de l'activité.

2° L'activité des eaux de surface du lac de Cazaux est assez homogène. Les valeurs mesurées sur les échantillons d'eaux prélevés en profondeur, à — 14 et — 8 m, au centre du lac, confirme l'homogénéisation saisonnière des eaux dont la totalité constitue un épilimnion typique, sans stratification bien marquée, la profondeur n'excédant pas 25 m.

3° Les résultats de l'activité de l'eau de la nappe superficielle, entre — 4 et — 7 m de la surface moyenne, peuvent surprendre. En effet, les terrains superficiels sont constitués de sables quaternaires perméables dont l'épaisseur totale est de 60 m environ. Ils contiennent localement des lentilles argileuses de faible étendue et peu épaisses. En outre, l'alios formé de grès superficiels organo-ferrugineux imperméables, de 0 à 4 m de puissance, est disposé, entre 0,5 et 5 m au-dessous de la surface moyenne du sol. Son rôle isolant est dans l'ensemble peu efficace, car il existe de nombreuses solutions de continuité au travers desquelles les communications hydrauliques avec les zones inférieures sont faciles. Or, d'après les résultats, ce n'est qu'en mai 1965 que les eaux d'infiltration ont marqué la tranche superficielle de la nappe, malgré une moyenne pluviométrique annuelle supérieure à 700 mm. La partie inférieure de la nappe a une activité en tritium nulle ou inférieure à 30 T. U. Nous avons rencontré un cas analogue dans les alluvions très perméables de la vallée du Rhône en amont d'Avignon.

En conclusion, ces premiers résultats concernant le tritium posent plus de problèmes qu'ils ne permettent d'en résoudre.

Toutefois, ils paraissent fournir une méthode pour la détermination du temps moyen de réalimentation des nappes superficielles, paramètre

que la géochimie classique était impuissante à donner, malgré ses derniers développements.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) Mesures effectuées aux laboratoires du tritium du Bureau de Recherches géologiques et minières et de l'Institut de Géologie du bassin d'Aquitaine, à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

(2) R. Bibron, G. Delibrias et J. Labeyrie, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4951.

(3) B. Blavoux, L. Glangeaud, P. Lévêque et Ph. Olive, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4323.

(4) Agence internationale pour l'Énergie atomique, Vienne (Autriche).

(5) E. Eriksson, *Tellus*, 15, n° 3, 1963, p. 303-308.

(6) R. Bibron, *Détection du tritium atmosphérique par scintillation. Évolution de sa concentration en France* (*Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 29 juin 1964).

(*Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Un nouveau gisement fossilifère du Quaternaire ancien : la grotte des Valerots à Nuits-Saint-Georges (Côte-d'Or).* Note (*) de M. **Jean Chaline** et Mlle **Annie Delingette**, présentée par M. Camille Arambourg.

Le remplissage de la grotte des Valerots a livré une faune de Rongeurs (*Mimomys*) et d'Insectivores (*Beremendia*) vraisemblablement contemporaine du Quaternaire ancien (post-Villafranchien — ante-Mindel-Riss). Les caractères sédimentologiques et paléontologiques permettent de mettre cet ensemble en rapport avec les fluctuations paléoclimatiques froides du Mindel.

L'exploitation des calcaires du Bathonien moyen dans la carrière des Valerots (anciens Établissements Cauchoix) à Nuits-Saint-Georges (Côte-d'Or) a recoupé un ancien aven complètement comblé (hauteur : 20 m; largeur : 6 m). L'ensemble du remplissage semble se répartir en quatre formations superposées dont les trois premières sont emboîtées de façon grossièrement concentrique les unes dans les autres. Des parois vers l'axe de la cavité, on observe :

1. Plaqué sur la roche encaissante, un important revêtement de calcite concrétionnée, développé localement en masses stalagmitiques. Il faut noter ici la présence de traces d'argile panachée, verte et rouge, parfois rassemblée en poches, en position variable par rapport au concrétionnement, témoins possibles d'un remplissage antérieur.

2. Un matériel rouge localement consolidé en brèche, constitué d'une matrice limoneuse et d'éléments grossiers : très nombreux fragments de calcite concrétionnée provenant sans doute du démantèlement du concrétionnement antérieur; éléments calcaires, anguleux, parfois altérés, où se reconnaissent les faciès du Jurassique moyen et supérieur, présents dans les environs de la cavité. Certains blocs, fréquents vers la base du remplissage, ont leur surface fendillée par le gel. L'absence de stratification dans le dépôt, l'hétérométrie marquée des éléments ainsi que la texture vacuolaire du sédiment, donnent à penser que l'eau n'a pas eu un rôle primordial dans la mise en place de ce matériel.

3. Une masse argilo-aleuritique, de couleur jaune, finement litée, dont certains niveaux remanient du matériel de la formation précédente, occupant la partie axiale de la cavité. Il semble que ce dépôt, au contraire du précédent, soit essentiellement le fait du ruissellement.

4. A la partie supérieure, recouvrant le tout et formant bouchon, un limon rouge emballant uniquement des blocs anguleux de calcaires bathonien et callovien. Son aspect est assez semblable à celui du matériel 2 mais on n'y trouve pas de fragments de calcite concrétionnée ni d'indices de gélivation. Toutefois l'absence de tri et de stratification semble marquer un retour aux mêmes conditions d'entraînement.

Le contraste dans la constitution et dans la stratification des diverses formations observées peut vraisemblablement être mis en relation avec des modes de dépôt différents, eux-mêmes liés à des fluctuations climatiques : après une période tempérée humide (concrétionnement), le climat aurait évolué vers un type plus continental et plus froid (formations 2 et 4), qu'une oscillation de type plus tempéré (3) serait venue interrompre.

Les sédiments des couches 2, 3 et 4 se sont révélés fossilifères. Ils renferment des vestiges de microfaunes riches en espèces, dont les compositions actuelles sont les suivantes :

Couche 2. — *Insectivores : Beremendia fissidens, Sorex* cf. *runtonensis, Talpa* sp.;

Rongeurs : Mimomys sp. (deux espèces appartenant à deux lignées distinctes dont une très évoluée), *Allophaiomys* cf. *pliocænicus, Allophaiomys* cf. *laguroïdes* (espèces dominantes à très grande variabilité), *Pitymys* cf. *hintoni, Pitymys* cf. *gregaloïdes, Pitymys* sp., *Microtus* cf. *nivalinus, Apodemus* cf. *sylvaticus, Glis* sp., *Cricetus cricetus* cf. *præglacialis, Sicista* sp.

Lagomorphes : cf. *Hypolagus* sp., *Ochotona* sp.

Chiroptères, Carnassier de petite taille, *Batraciens, Poissons, Mollusques.*

Couche 3. — Peu fossilifères, les sédiments de ce niveau ont livré quelques molaires de Microtinés provenant du remaniement de la couche 2 et une dent de Léporidé.

Couche 4. — *Talpa* sp., *Mimomys* sp. (lignée évoluée), *Allophaiomys* cf. *pliocænicus, A.* cf. *laguroïdes, Microtus* cf. *nivalinus, M.* cf. *ratticepoïdes, Apodemus* cf. *sylvaticus, Cricetus cricetus* cf. *præglacialis,* cf. *Hypolagus, Ochotona* sp., *Dicerorhinus* sp. (brachyodonte).

Nous exprimons les conclusions suivantes :

1° La présence dans cette faune de quatre genres éteints (*Mimomys, Allophaiomys, Hypolagus, Beremendia*) lui confère une grande ancienneté. L'association de ces genres disparus aux formes modernes *Microtus, Pitymys* et *Sicista* permet de la dater d'un Quaternaire ancien considéré ici comme post-Villafranchien et ante-Mindel-Riss.

2° Cette faune nouvelle pour la France peut néanmoins être considérée comme postérieure à celle de Saint-Vallier [1] et antérieure à celle de Saint-Estève-Janson [2].

3° Des faunes très voisines de celle des Valerots sont connues en Europe, notamment en Hongrie (Villány-8) [3]. Dans la stratigraphie paléontologique du Quaternaire européen, la faune des Valerots où *Mimomys* est associé à *Microtus* se place dans le Biharien inférieur [4].

4° L'abondance des espèces à affinités steppiques (*Cricetus cricetus* cf. *præglacialis, Sicista* sp., *Ochotona* sp.) et la rareté des formes forestières

(*Apodemus* cf. *sylvaticus*, *Glis* sp.) semblent indiquer un milieu à espaces découverts.

5° L'ensemble des caractères sédimentologiques (cailloutis fendillés par le gel, hétérométrie des sédiments) et paléontologiques (espèces steppiques du Quaternaire ancien) paraît démontrer l'existence de fluctuations paléoclimatiques importantes dans le Quaternaire ancien, avec en particulier deux phases froides. Leur âge post-Villafranchien — ante-Mindel-Riss permet de les considérer comme mindéliennes.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) J. VIRET, *Nouv. Arch. Mus. Hist. nat. Lyon*, n° 4, 1954.
(2) M. F. et E. BONIFAY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1136.
(3) M. KRETZOI, *Geol. Hung. Paleont.*, 27, 1956, p. 1-264.
(4) M. KRETZOI et L. VERTES, *Current Anthropology*, 6, n° 1, 1965, p. 74-87.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, 6, bd Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Précisions sur Orbitolina ? kiliani, espèce-type d'*Orbitolinopsis *Silvestri*. Note (*) de MM. **Michel Moullade** et **Jean-Pierre Thieuloy**, transmise par M. Léon Moret.

Dans leur récent traité, P. J. Bermudez et F. Charlton de Rivero (1) seraient tentés d'invalider le genre *Orbitolinopsis* (p. 309), du fait que sa création n'aurait pas été effectuée selon les Règles de la nomenclature (non-désignation d'une espèce-type). De même Henson (2), bien qu'il indiquât dans son Ouvrage, p. 67 : « Genus *Orbitolinopsis* Silvestri, génotype *Orbitolinopsis kiliani* (Prever) », expose toute une argumentation relative à la désignation de ce dernier; réfutant l'assertion visiblement erronée de Cushman (3) (1940), selon laquelle Silvestri (4) aurait fixé *Orbitolina conulus* Douvillé comme générotype, il développe les raisons qui, à son avis, rendent raisonnable le choix d'*Orbitolina ? kiliani*.

Or Silvestri, ainsi que nous l'a fait remarquer notre confrère H. Tintant à l'occasion d'une fructueuse discussion sur cette question de nomenclature, s'il crée effectivement *Orbitolinopsis* dans la note infrapaginale n° 1 de la page 160 sans indiquer d'espèce-type, le reprend dès la note infrapaginale n° 4 (p. 161), où l'on peut lire, dans une énumération des différents genres qu'il range dans la sous-famille des *Orbitolininæ* : « *Orbitolinopsis n. gen.* (*fig.* 6, 7 nel testo, e Tav. IX [1], *fig.* 14 et 15) ». Toutes ces figures se rapportent à *Orbitolina ? kiliani*. Il faut donc considérer que Silvestri a ainsi valablement désigné l'espèce-type de son genre.

Cependant, s'il n'existe aucune ambiguïté concernant la validité du genre et l'identification de l'espèce-type, et si grâce aux nombreuses monographies spécifiques (5), (6), (7) venues s'ajouter aux travaux des premiers auteurs, il semble ne plus se poser de problèmes, autres que de détail, relatifs à la connaissance des caractéristiques propres à ce genre, celle de l'espèce-type, à l'heure actuelle encore uniquement fondée sur les médiocres illustrations originelles, demeure paradoxalement très incertaine.

Afin de la mieux connaître, et de savoir en particulier quelle place elle occupe vis-à-vis des nouvelles espèces créées depuis, nous avons entrepris une étude des types de Silvestri et revu les différents gisements qu'il a mentionnés.

Les deux sections orientées (une axiale, une transversale) figurées par Silvestri (4) (*fig.*-texte 6-7, équivalentes aux figures 14 et 15 de la planche IX), accompagnées d'une troisième section inédite, sont actuellement la propriété de l'A. G. I. P. — Mineraria, à San Donato Milanese, Italie (collection Silvestri). Nous avons pu les examiner, grâce à MM. T. Rocco, D. Tedeschi et I. Papetti.

La section d'un exemplaire provenant du Barrémien supérieur du Clos d'Agout, près de Voreppe (= *fig.*-texte n° 6, *Pl.* IX, *fig.* 14), se révèle comme une bonne section axiale, avec spire apicale, d'une forme probablement microsphérique. La structure de la paroi du test, trilamellaire dans les planchers avec trame médiane de calcite transparente, est typique des *Orbitolinidae*. Il n'y a pas de lames horizontales dans la zone marginale des loges. Nous avons mesuré pour la hauteur = 0,96 mm, pour le diamètre 1,16 mm (rapport $h/d = 0{,}83$). Nous choisissons cette section comme le *lectotype* d'*O. kiliani*. La section transversale de la figure 7, *Pl.* IX, *fig.* 15, provenant également du Clos d'Agout, apparaît moins recristallisée à l'examen direct qu'il n'eût semblé d'après les illustrations.

La section transversale inédite, de dimension comparable à la précédente, est taillée dans un exemplaire provenant du Barrémien supérieur du pas du col Vert, près de Villard-de-Lans. Nous en exposerons l'étude détaillée ultérieurement.

Nous avons aussi prospecté les différentes localités citées par Silvestri. De nombreux échantillons provenant de Châtillon-le-Désert (Hautes-Alpes), recueillis par M. Gidon, ne nous ont fourni aucun représentant comparable à *O. kiliani*, mais par contre, de très nombreux *Dictyoconus* (*Paleodictyoconus*) *cuvillieri* Foury, espèce très fréquente dans le Barrémien inférieur, de faciès urgonien ou à débris, du Sud-Est de la France.

Des échantillons que nous avons recueillis près de Villard-de-Lans (col Vert), dans la première couche à Orbitolines de l'Urgonien, se sont révélés au contraire riches en *Orbitolinopsis*, assimilables à *O. kiliani* (Prev. *in* Silvestri) et *O. cuvillieri* Moullade, et surtout extrêmement riches en *Palorbitolina lenticularis* (Blum.). Malheureusement le mauvais état de conservation du matériel nous a interdit d'entreprendre l'étude statistique qui nous paraissait nécessaire.

En revanche, les nombreux prélèvements que nous avons effectués dans le Clos Allard, appelé autrefois Clos Massarel, à Voreppe, où affleure la même couche à Orbitolines [(8), (9)], qu'au col Vert, se sont montrés très productifs en matériel de qualité. (Nous pensons que le Clos Massarel n'est autre que le fameux « Clos d'Agout » mentionné sur les étiquettes des échantillons provenant des collections de la Faculté des Sciences de Grenoble, indication sans doute erronée et qui aurait été reprise sans vérification par Prever et Silvestri : le Clos d'Agout existe, certes, mais il s'agit d'une propriété située en pleine vallée de l'Isère, implantée sur les alluvions, où l'Urgonien ne risque pas d'affleurer !).

A partir des prélèvements effectués à Voreppe, nous avons isolé des milliers d'*Orbitolinopsis* et entrepris leur étude statistique, après élimination rigoureuse des individus roulés ou tant soit peu érodés. Nous ne donnerons pour le moment qu'un aperçu des résultats.

Au point de vue du rapport hauteur/diamètre de base, il s'agit d'un ensemble assez homogène (h/d toujours un peu inférieur à 1). Par contre

l'allure de la courbe de dispersion des individus en fonction des valeurs absolues de la hauteur permet de séparer deux groupes :

Groupes.	H_m.	Éventail de variation de H.	$(H/D)_m$.	Éventail de variation de (H/D).
1.......	0,80 mm	0,70 à 0,90 mm	0,85	de 0,75 à 1
2.......	0,55 mm	de 0,45–0,50 mm à 0,60 mm	0,80	de 0,70 à 0,90

Ces deux groupes doivent correspondre aux deux formes, *O. kiliani* et *O. silvestrii*, que Prever et Silvestri avaient remarquées et distinguées dans les marnes de Voreppe et du col Vert. Effectivement, quand on trie ces organismes sous la loupe binoculaire, on a déjà l'impression rapide qu'il y a deux formes, une grande et une petite. Il faut remarquer que les mensurations du lectotype d'*O. kiliani*, seule indication qui nous reste aujourd'hui sur la conception dimensionnelle de l'espèce par ses auteurs (H = 0,96 mm, H/D = 0,83), le placent légèrement en dehors, mais très peu, des mensurations maximales du groupe 1. Nous avons d'ailleurs constaté que les grands individus, à hauteur supérieure à 0,90 mm, sont extrêmement rares, et nous n'en avons trouvé aucun qui dépasse le millimètre. On peut donc penser que pour la commodité de sa préparation, Prever préféra choisir un grand spécimen. A notre avis les populations présentant les mensurations du groupe 1 appartiennent à l'espèce *kiliani*. Les sections nous ont montré que les individus macrosphériques (à gros embryon biloculaire, avec protoconque et deutéroconque) se situaient le plus souvent, au point de vue dimension du test en hauteur, dans les valeurs minimales (voisines de 0,70 mm), et les individus microsphériques dans les valeurs moyennes et maximales.

Les individus du groupe 2 correspondent tout à fait au point de vue structure interne à l'espèce *O. cuvillieri* Moullade. Ceux qui présentent une valeur minimale de H (0,45-0,50) sont généralement macrosphériques (avec le même type d'embryon que chez *O. kiliani*), les individus microsphériques étant de taille plus élevée. Là encore, au point de vue dimensionnel, cette population (que nous retrouvons d'ailleurs en fosse vocontienne avec les mêmes caractéristiques statistiques qu'à Voreppe) ne correspond pas exactement aux individus que, parmi les syntypes, on peut considérer comme types d'*O. cuvillieri* [*in* Moullade, 1960 ([6]), *Pl.* 2, *fig.* 2 : h = 0,66 mm; *fig.* 3 : h = 0,71 mm], l'auteur ayant figuré de grands exemplaires microsphériques atypiques par leur taille, très rares aussi bien à Voreppe qu'en fosse vocontienne. Les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessus pour le groupe 2 doivent donc désormais être considérées comme caractérisant dimensionnellement *O. cuvillieri*. Cette espèce correspond vraisemblablement à « *O. silvestrii* », que ni Prever, ni Silvestri ne décrivirent ni ne figurèrent jamais.

La nouvelle définition, fondée sur d'abondantes populations topotypiques, d'*O. kiliani*, nous amène également à reconsidérer une précédente

détermination. En effet les grandes formes du Barrémien inférieur de la Drôme, décrites et figurées en 1960 ([6]) (*Pl.* 3, *fig.* 6, 7, 8, 10, particulièrement les figures 6 : H = 1,63 mm et 7 : H = 1,57 mm, valablement mesurables puisqu'elles concernent des individus sectionnés axialement) sous le nom d'*O. kiliani*, n'appartiennent pas à cette dernière espèce : leurs dimensions sont beaucoup trop importantes et, de plus, elles ne se rencontrent pas dans la couche à Orbitolines des localités-types. Choisissant le spécimen de la figure 7 comme type (lame mince déposée dans les collections du Département des Sciences de la Terre de l'Université de Lyon, n° 50019), nous attribuons à ces formes le nom d'*Orbitolinopsis debelmasi n. sp.* (en l'honneur de M. le Professeur J. Debelmas, de la Faculté des Sciences de Grenoble). Localité-type : Chaudebonne (Drôme). Niveau-type : Barrémien inférieur.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) *Estudio sistematico de los Foraminiferos quitinosos, microgranulares y arenaceos*, Caracas, 1963.

(2) *Brit. Mus. Nat. Hist.*, London.

(3) *Foraminifera, their Classification and Economic Use*, 3e éd., Mass., U. S. A.

(4) *Paleont. ital.*, 32, 143-204.

(5) J. P. Thieuloy, *Trav. Lab. Géol. Fac. Sc. Univ. Grenoble*, 35, 1959, p. 39-99.

(6) M. Moullade, *Rev. de Micropaléont.*, 3, n° 3, 1960, p. 188-198; *Coll. Crét. Inf. France*, Lyon, 1963. Avec I. Dieni et F. Massari, *Bollett. della Soc. Paleont. Ital.*, 2, n° 2, 1963, p. 3-8.

(7) R. Schroeder et A. Poignant, *Eclog. geol. Helvet.*, 57, n° 2, 1964, p. 553-557.

(8) Ch. Lory, *Description géologique du Dauphiné*, 2e partie, 1861, p. 310.

(9) V. Paquier, *Recherches géologiques dans le Diois et les Baronnies orientales*, 1900, p. 596.

(*Département des Sciences de la Terre,*
Université de Lyon, Rhône et *Laboratoire de Géologie*
de l'Université de Grenoble, Institut Dolomieu, Isère.)

GÉOCHIMIE. — *Découverte de béryllium dans la minéralisation du gîte de wolfram, molybdène et cuivre d'Azegour (Haut Atlas, Maroc) et dans celle du gîte de manganèse de Guettara (Sud algérien)* (¹). Note de M. **Jules Agard**, présentée par M. Jean Orcel.

La recherche de nouvelles sources de béryllium au Maroc, effectuée à la lumière des résultats des études géochimiques entreprises aux États-Unis et en Union Soviétique ,et avec l'aide d'un bérylliomètre dont la mise en œuvre était dirigée par M. R. Chatenet, vient d'aboutir à la découverte du béryllium dans deux types de gisements distincts.

1. *Gîte pyrométasomatique d'Azegour.* — La présence de béryllium, sous forme de minéraux de la série helvite-danalite ou d'idocrase béryllifère, dans des gîtes pyrométasomatiques ayant déjà été signalée aux États-Unis (²) et en Union Soviétique, sa recherche dans des gîtes analogues du Maroc a été systématiquement entreprise. Des concentrations de béryllium ont été ainsi mises en évidence récemment, en collaboration avec M. P. Mazéas, dans les tactites formant des lentilles au sein de calcaires métamorphiques, au voisinage du granite d'Azegour (³).

Les plus fortes anomalies sont systématiquement liées à une variété d'idocrase, la duparcite (⁴), de couleur brune ou vert foncé, présentant une notable teneur en fer, dans le réseau de laquelle le béryllium est dispersé comme l'ont montré des analyses spectrales dues à M. le Chanoine C. Gaudefroy et M. L. Ortelli. Les fortes teneurs en béryllium sont données souvent par les cristaux les plus grands et les plus foncés. Ces teneurs varient entre 0,6 % BeO jusqu'à zéro pour les variétés claires.

Les idocrasites et les grenatites à grossulaire et duparcite minéralisées en béryllium, souvent faiblement radioactives, forment des colonnes allongées suivant la direction de la bande de calcaire métamorphiques du côté où ces calcaires sont voisins de roches volcaniques. Ces colonnes peuvent coïncider en partie avec des colonnes faiblement minéralisées en molybdénite ou être indépendantes. La forme de ces colonnes n'a pu être établie, l'état des travaux dans la mine ne permettant actuellement de prospecter que leurs sections par les galeries ou par les dépilages à certains niveaux. Plus de 1000 m^2 minéralisés, montrant une teneur de près de 0,2 % en BeO, ont été déjà mis en évidence.

De faibles anomalies ont aussi été observées sur des pyroxénites et des roches à magnétites et chalcopyrite.

Cette découverte est la première au Maroc dans ce type de gisement et elle ouvre des perspectives pour la prospection du béryllium dans les gîtes de wolfram, étain et molybdène liés aux granites hercyniens.

2. *Gîte de manganèse, fluoré et arsenié, de Guettara.* — La récente découverte, aux État-Unis et au Mexique, de gîtes de béryllium où cet

élément, sous forme de bertrandite, est associé à la fluorine et en liaison avec un volcanisme rhyolitique, a conduit à l'hypothèse que certains gisements de manganèse du Sud marocain et algérien, liés à un volcanisme rhyolitique et où la fluorine et d'autres minéraux fluorés, comme la tilasite et l'adélite étaient connus ([5]), pouvaient être béryllifères. Le passage au bérylliomètre, par M. R. Chatenet et B. Zrari, des échantillons de la collection du Service d'études des gîtes minéraux à Rabat provenant de ces gîtes a démontré l'exactitude de cette hypothèse en ce qui concerne le gîte de Guettara.

Trois échantillons ont montré des anomalies très nettes : l'un, constitué par de la tilasite, a révélé des teneurs en BeO de 0,4 %; l'autre, comprenant un peu de tilasite et du grenat, a montré une teneur de 0,04 % de BeO; enfin un échantillon d'arkose minéralisée en manganèse présente une teneur de 0,1 % de BeO. Le minéral béryllifère y est encore inconnu.

Cette découverte, en démontrant un type nouveau de gisement, ouvre de nouvelles perspectives de la prospection du béryllium dans le Précambrien III de l'Anti-Atlas.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 14 326 déposé le 6 août 1962 ouvert à la demande de l'auteur le 18 octobre 1965.

([2]) Notamment par M. H. STAATZ et W. R. GRIFFITS, ... *Econ. Geol.*, 56, n° 5, 1961, p. 941-950.

([3]) F. Permingeat, dans son Mémoire sur Azegour (*Notes et M. Serv. géol. Maroc*, n° 141, 1957, p. 225), avait déjà envisagé la présence possible du béryllium dans ce gîte, par analogie avec celui d'Iron Mountain (New Mexico), mais les analyses spectrographiques effectuées à l'époque, sans l'aide de bérylliomètre, avaient été négatives.

([4]) S. NICOLET et E. BRANDENBERGER, *Bull. suisse Minér. Pétrogr.*, 13, 1933, p. 222-231.

([5]) R. BYRAMJEE et M. MEINDRE, *Le gisement de manganèse de Guettara* (*Symposium del Mangan., XX*e *Congr. géol. int.*, Mexico, 1956, p. 179-196).

(*Service géologique du Maroc, Rabat-Chellah.*)

IONOSPHÈRE. — *Détermination expérimentale des températures de l'ionosphère au moyen de la diffusion électronique.* Note (*) de MM. **Henri Carru, Michel Petit** et **Philippe Waldteufel**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les premiers résultats expérimentaux obtenus grâce au sondeur ionosphérique à diffusion réalisé par le Centre National d'Études des Télécommunications sur convention de recherche du Centre National d'Études Spatiales, ont permis de vérifier que la méthode proposée par l'un des auteurs (1) pour l'interprétation des résultats expérimentaux était applicable à des données réelles. On a pu notamment déterminer la température des ions et celle des électrons trouvées égales et voisines de 750°K, à une altitude de 300 km, lors du premier essai effectué à 20 h 30 m T. U. le 30 septembre 1965.

Les caractéristiques principales du sondeur sont les suivantes : la station d'émission est située à Saint-Santin-de-Maurs (Cantal) à 302 km au Sud géographique vrai du radiotélescope de Nançay (Cher), utilisé comme antenne de réception; une antenne de dimensions 100×20 m^2 rayonne une onde électromagnétique de fréquence 935 MHz, la puissance de l'émetteur étant de 75 kW en onde entretenue pure. Le volume étudié, défini par l'intersection des lobes des deux antennes, a ainsi une hauteur de 13 km à l'altitude de 300 km. Le récepteur comprend un amplificateur paramétrique qui lui assure une température de bruit de 130°K, à laquelle il convient d'ajouter 50°K dus à l'antenne pour obtenir le bruit parasite total. Le signal est filtré dans une batterie de 59 filtres de largeur 500 ou 1000 Hz; dans la version définitive de l'appareil, pour éliminer l'influence des variations du gain des différentes voies, on émet alternativement deux fréquences voisines 935 et 935,1 MHz, la cadence de commutation étant de l'ordre du hertz. On dispose de deux batteries de filtres correspondant à l'analyse du signal reçu, centrées sur chacune des deux fréquences. Une démodulation synchrone est assurée, grâce à une chaîne de synchronisation utilisant deux pilotes à haute stabilité et un circuit téléphonique spécialisé.

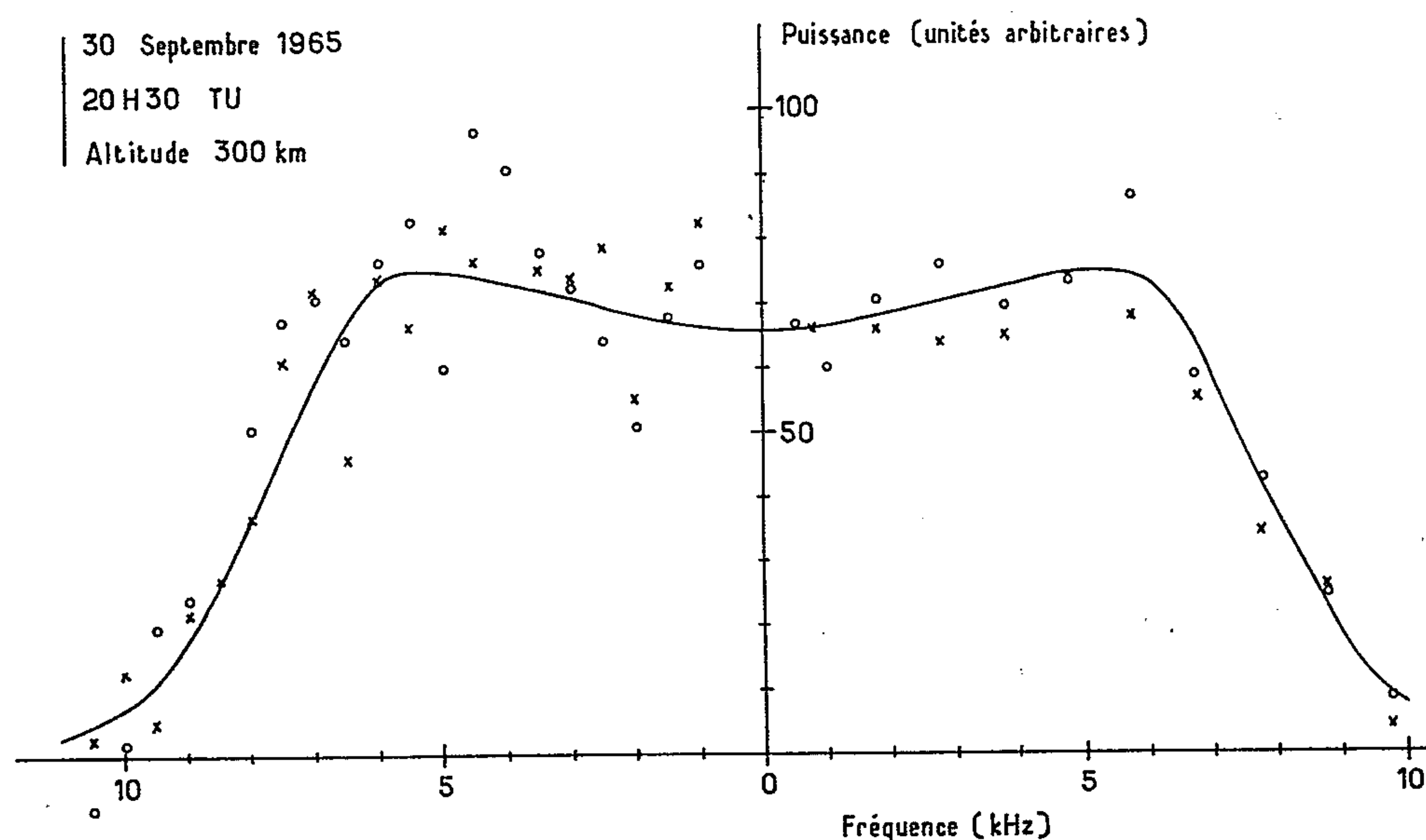
Ce dispositif de commutation et de démodulation synchrone n'était pas encore en service lors des premières expériences. On a donc émis durant 5 mn sur une des fréquences et durant les 5 mn suivantes sur l'autre fréquence, le signal étant reçu alternativement dans chacune des batteries de filtres. On intègre le signal de sortie de chacun des filtres et, par différence entre les résultats des deux intégrations, on a la valeur du signal utile. Le résultat obtenu lors de l'expérience du 30 septembre 1965 à 20 h 30 m T. U. est représenté sur la figure.

La fréquence critique de la couche F observée au même instant à Garchy (Nièvre) par un sondeur vertical classique était de 3,65 MHz. Dans ces conditions on a reçu une puissance diffusée dont l'amplitude était environ

3 % de celle du bruit propre du récepteur, ce qui correspond très sensiblement aux performances attendues.

On a comparé les résultats expérimentaux aux spectres théoriques [([2]) à ([7])] et l'on a cherché selon la méthode définie dans ([1]), quelles étaient les valeurs des températures ionique et électronique, ainsi que d'un paramètre proportionnel à la densité électronique, qui donneraient un spectre se rapprochant au maximum des données expérimentales. Pour cela, on a supposé que la totalité des ions étaient des ions O^+ de masse atomique 16.

Compte tenu des fluctuations dues au bruit, on a une incertitude sur les températures de l'ordre de 10 %; on trouve dans ces conditions que la



Densité de puissance en fonction de la fréquence.
La densité de puissance est en unités arbitraires,
la fréquence en kilohertz autour de la fréquence émise.
Les X correspondent à l'une des batteries de filtres; les O à l'autre batterie. Le trait continu correspond à un spectre théorique pour des températures ionique et électronique de 750°K.

température des ions était égale à celle des électrons et voisine de 750°K. Le spectre théorique correspondant à ces valeurs est tracé en trait continu sur la figure. Cette première valeur numérique est compatible avec les résultats d'observations obtenues par la même technique [([8]), ([9])] ou de mesures directes par fusées ([10]). Le filtre à la fréquence centrale reçoit une puissance nettement plus élevée (qui sortirait des limites de la figure). Le phénomène parasite qui en est la cause peut être une propagation troposphérique par les lobes secondaires des antennes ou une diffusion cohérente liée à la présence de « F diffus ».

Les expériences ultérieures permettront l'éclaircissement de ce point ainsi que l'étude systématique des paramètres ionosphériques dont dépend le spectre de diffusion.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) M. PETIT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2804.
(2) T. HAGFORS, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 1699.
(3) T. LASSPERE, *J. Geophys. Res.*, 65, 1960, p. 3955.
(4) J. RENAU, H. CAMNITZ et W. FLOOD, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 2703.
(5) J. A. FEJER, *Canad. J. Physics*, 39, 1961, p. 716.
(6) D. T. FARLEY, J. P. DOUGHERTY et D. W. BARROW, *Proc. Royal Soc., London*, 263, A (1313), 1961, p. 238.
(7) E. E. SALPETER, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 1663.
(8) J. V. EVANS et M. LOEWENTHAL, *Planet Space Sc.*, 12, 1964, p. 915.
(9) H. C. CARLSON et J. S. NISBET, Communication au *N. A. T. O. Advanced Study Institute*, Finse, Norvège, avril 1965.
(10) N. W. SPENCER, L. H. BRACE, G. R. CARIGNAN, D. R. TAEUSCH et H. NIEMANN, *J. Geophys. Res.*, 70, 1965, p. 2665.

(Centre National d'Études des Télécommunications,
Département C. D. S., Issy-les-Moulineaux, Seine.)

IONOSPHÈRE. — *Morphologie diurne de la couche* F *aux basses latitudes africaines par calme magnétique.* Note (*) de MM. **François du Castel, Jean-Marc Faynot, Guy Vasseur** et **Paul Vila**, présentée par M. Jean Coulomb.

Deux campagnes de sondages ionosphériques aéroportés [1] ont été effectuées sur le méridien de Niamey, de part et d'autre de l'équateur magnétique, en période d'équinoxe (mars-avril 1965) et de solstice (juin-juillet 1965). Simultanément des observations étaient effectuées dans les stations ionosphériques fixes de Tamanrasset (Algérie), de Bangui (République Centre-Africaine) et d'Ibadan (Nigeria) notamment, et dans une station provisoire installée à Niamey (République du Niger). L'ensemble de ces observations, effectuées en période de minimum solaire et de calme magnétique, permet une description assez précise du comportement diurne de l'ionosphère équatoriale. Une première analyse des résultats autorise à tracer les contours des fréquences critiques de la région F, représentés sur la figure, pour les deux périodes de mesure.

Le phénomène dit d'anomalie équatoriale apparaît sous la forme de la naissance d'un minimum d'ionisation équatorial, ou gouttière, quelques heures après le lever du Soleil, accompagné de la formation de deux maximums tropicaux, ou crêtes. Le système atteint son développement maximal dans l'après-midi.

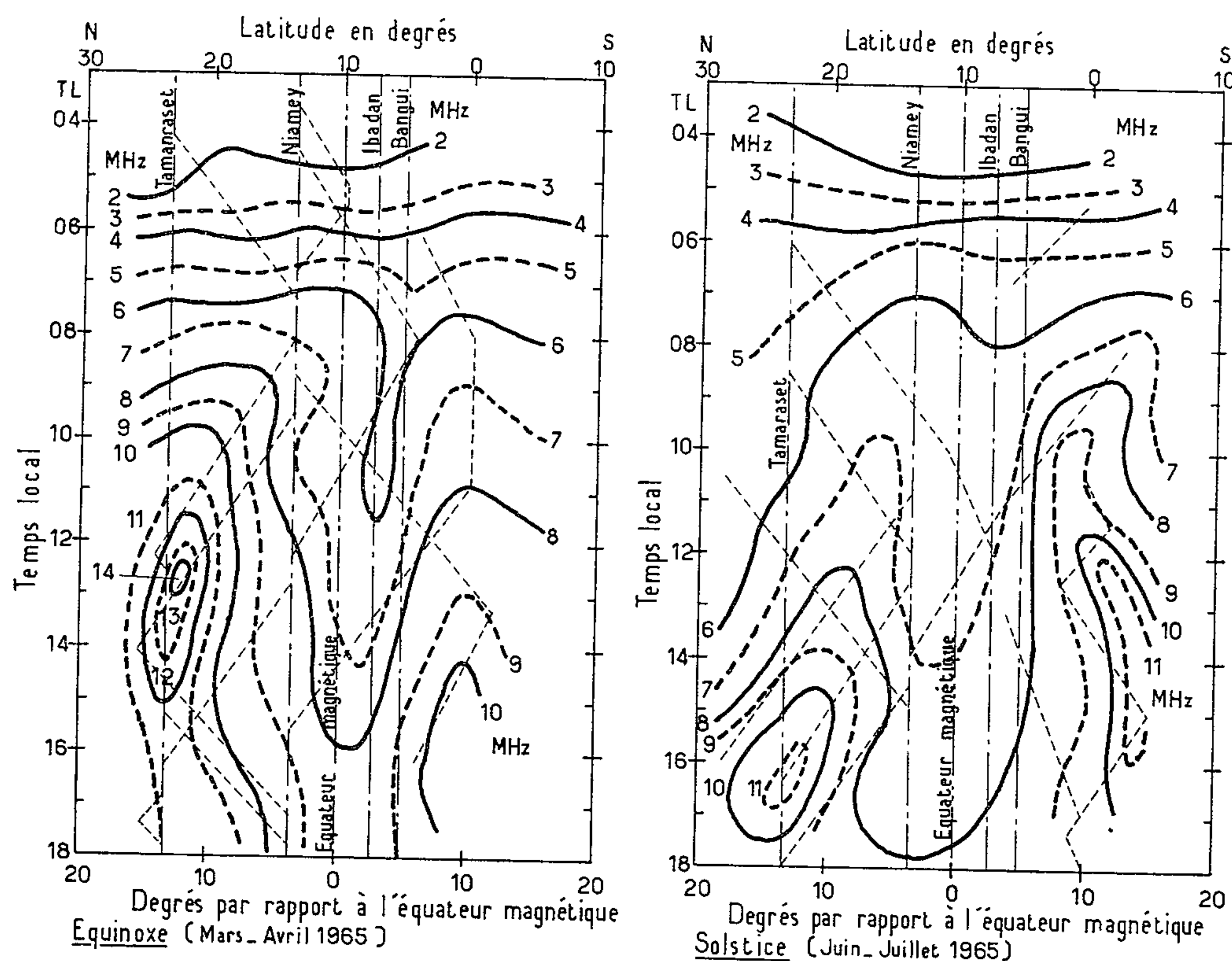
La comparaison des régions Nord et Sud permet de constater que la crête Nord évolue toujours plus rapidement en latitude et que la gouttière se déplace toujours vers le Nord. Il est important de noter également que la conjugaison magnétique des crêtes, approximative au premier stade de leur évolution, devient de moins en moins exacte au cours de leur croissance.

La comparaison des situations d'équinoxe et de solstice conduit à remarquer que la crête de l'hémisphère le plus froid est toujours la plus ionisée, la différence étant la plus sensible en période d'équinoxe; que cette même crête atteint son maximum plus tôt; et que l'écartement des crêtes en latitude est plus accentué en période de solstice. On remarque également que la gouttière d'équinoxe est beaucoup plus étroite et se creuse plus rapidement.

D'autres résultats, bien que non apparents sur la figure, méritent d'être signalés. Des stratifications, localisées entre les couches F_1 et F_2 ($F_{1,5}$) sont observées dans les régions intéressées par le déplacement des crêtes et sur leur flanc intérieur; des couches E sporadiques apparaissent de part et d'autre des crêtes, associées à leur mouvement. Par contre, aucune perturbation itinérante à grande échelle, en déplacement apparent de la

couche F à la couche E, n'est observée à l'intérieur de la zone concernée par l'anomalie; elles le sont seulement à l'extérieur.

Pour préciser le sens de ces observations, il convient de rappeler la structure géographique et géomagnétique propres au méridien considéré. L'équateur magnétique est situé à 10°N; le méridien magnétique est incliné à 8° W du Nord géographique, de sorte que, en période d'équinoxe, la ligne d'éclairement solaire est inclinée de 8°E sur ce méridien et, en



Contours des fréquences critiques observées en périodes d'équinoxe et de solstice. (Les trajectoires de l'avion sont indiquées en pointillé.)

période de solstice, d'environ 15°W; les lignes magnétiques isoclines sont d'autre part plus resserrées aux tropiques magnétiques Sud que Nord.

Ces observations, et notamment la comparaison des hémisphères froid et chaud et des situations de solstice et d'équinoxe, montrent l'importance de la température comme agent régulateur du phénomène. Parmi les diverses interprétations de l'anomalie qui ont été proposées jusqu'ici, il paraît alors normal de rechercher celles qui font appel à un processus dépendant de la température. Or ce n'est pas le cas des théories (²) qui supposent un mouvement vertical de l'ionisation équatoriale, rediffusée vers le bas le long des lignes de force, lequel entraînerait en outre une

conjugaison magnétique des crêtes plus rigoureuse que celle observée; ce n'est pas non plus celui des théories [3] qui considèrent un mouvement horizontal macroscopique de l'ionisation, lesquelles en outre n'expliquent pas l'absence de perturbations itinérantes à l'intérieur de l'anomalie; ce n'est encore pas le cas de celles [[4], [5]] qui s'appuient sur un système de courants Est-Ouest, sans influence de la température. Il paraît par contre séduisant d'étudier l'évolution des photoélectrons d'origine solaire formés aux altitudes de la couche F_1, dont la diffusion vers le haut, le long des tubes de force du champ magnétique, est un processus gouverné par la température [6]. Les observations de stratifications intermédiaires aux couches F_1 et F_2 pourraient en outre lui être rattachées.

Quant aux observations qui ne paraissent pas mettre en cause une influence de la température, telles que celles relatives à l'évolution Nord du phénomène, elles semblent être typiquement africaines et pourraient être rattachées à la structure magnétique particulière du méridien considéré.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) P. Vila et J. M. Faynot, *Projet d'étude par sondages ionosphériques aéroportés des particularités de l'ionosphère équatoriale*, Rapport GRI/NTP/3, Groupe de Recherches ionosphériques, Paris, 22 juillet 1963.

(2) R. A. Duncan, *J. Atm. Terr. Phys.*, 18, 1960, p. 89.

(3) J. W. King et coll., *An explanation of various ionospheric and atmospheric phenomena including the anomalous behaviour of the F region*, Rapport I. M., 191, Radio Research Station, Slough, decembre 1964.

(4) H. Risbeth, A. J. Lyon et M. J. Peart, *J. Geoph. Res.*, 68, 1963, p. 2559.

(5) R. J. Moffett et W. B. Hanson, *Nature*, London, 206 (4985), 1965, p. 705.

(6) O. K. Garriott et H. Risbeth, *Pl. Sp. Sc.*, 11 (6), 1963, p. 587.

(*Groupe de Recherches ionosphériques,*
C. N. E. T., Issy-les-Moulineaux, Seine.)

MYCOLOGIE. — *Sur les organes reproducteurs de deux* Mycosphærella *des feuilles des Chênes et du Chataignier.* Note (*) de Mme **Denise Louis-Trudeau**, présentée par M. Roger Heim.

Il est extrêmement fréquent d'observer en abondance, pendant l'hiver, sur le dos des feuilles mortes des Chênes et du Châtaignier, en position sous-épidermique, les fructifications de deux espèces du genre *Mycosphærella* : le *M. maculiformis* (Pers.) Auersw. et le *M. punctiformis* (Pers.) Rabh. Ce sont de très petites masses stromatiques ou « pyrénosphères », globuleuses et noires, les unes mâles, les autres femelles, à cellules uninucléées, et toutes composées d'une paroi carbonacée (en moyenne deux couches de cellules; par endroits plus de deux, ou une seule), enveloppant un centre fertile, ou « carpocentre », de couleur claire. Leur développement commence en septembre-octobre, dans les feuilles encore vertes et attenantes à l'arbre, ce qui prouve que le mycélium est d'abord parasite; il se poursuit et s'achève dans les feuilles mortes, quand le mycélium est passé du stade parasitaire au stade saprophytique.

Présentes seulement en automne (elles dégénèrent et disparaissent en décembre), les *pyrénosphères mâles* sont des *spermogonies*, d'environ 60 μ de diamètre, pourvues d'un ostiole. Leur carpocentre se réduit à un tissu sous-cortical unistratifié, dont les cellules perdent leur paroi (elle se résorbe), tandis que leur contenu, après une mitose, se divise en deux cellules filles orientées, l'une vers le centre de la fructification, l'autre vers l'extérieur. Un tel comportement rappelle celui des cellules fertiles de la pycnide des Deutérophomacées, quand elles se transforment en conidiocystes, et aussi celui des cellules spermogoniales du *Dothidea collecta* (Schw.), étudiées par E. S. Luttrell (1951), quand elles deviennent des sporocystes à spores spermatogènes, lesquelles bourgeonnent ensuite les spermaties. Mais des deux cellules filles, l'interne seule est spermatogène : son pôle interne s'allonge en un style, au sommet duquel elle engendre des spermaties fusiformes, longues de 4 à 6 μ (*fig.* 1).

Également en automne, les *pyrénosphères femelles* sont les *ébauches des périthèces*. A peine un peu plus grosses que les spermogonies, elles contiennent un carpocentre plus complexe, formé d'un tissu sous-cortical bi- ou pluristratifié, entourant un tissu nourricier palissadique, composé d'hyphes parallèles à l'axe polaire de la fructification, et en outre plusieurs archicarpes, qui dérivent de cellules du tissu sous-cortical, situées dans la région basilaire. Chez le *M. maculiformis*, le tissu sous-cortical est mince (à peu près bistratifié); au fond de la pyrénosphère, il se transforme en un ménisque basal (à cellules plus petites, en couches plus nombreuses),

portant les archicarpes; le tissu nourricier palissadique est très développé; à la base, il se sépare du ménisque, et prend ainsi une disposition pendante, qui pourrait faire penser à celle de pseudo-paraphyses, mais qui est en réalité semblable à celle du tissu carpocentral nourricier du *Dothiora schizospora*, tel que le figure E. S. Luttrell (1960) (*fig.* 2). Chez le *M. punctiformis*, au contraire, le tissu sous-cortical n'est mince que sur le fond de la fructification; sa partie supérieure est épaisse et pluristratifiée; en conséquence, la palissade de tissu nourricier est peu développée, et localisée au-dessous du centre géométrique de la pyrénosphère (*fig.* 9). Dans les deux espèces, les archicarpes se composent d'un ascogone uninucléé, surmonté d'un trichogyne flexueux, filamenteux et septé, qui s'allonge entre les hyphes de la palissade, jusqu'au sommet de la fructification (*fig.* 3 et 10). Dans certains cas, les ascogones, avec la base des trichogynes et les extrémités des hyphes palissadiques, forment un peloton torsadé (*fig.* 11).

La fécondation des archicarpes n'a pas été observée et nous ne pouvons affirmer qu'elle soit l'œuvre des spermaties, comme cela se passe, selon B. Higgins (1936), chez le *M. tulipiferæ*. Peut-être y a-t-il apogamie : nous avons en effet observé des ascogones dont le noyau était en mitose (*fig.* 12), et il se peut donc que le passage à l'état dicaryotique résulte d'une division du noyau ascogonial, non d'une fécondation. Mais nous ne saurions le certifier.

De décembre à avril, les pyrénosphères femelles deviennent les *périthèces*. Elles grossissent; leur diamètre équatorial atteint environ 100 μ chez le *M. maculiformis*, 80 μ chez le *M. punctiformis*; en même temps s'y développe, à partir des ascogones (fécondés ou non ?), un appareil sporophytique, garni d'asques. De cet appareil, le stade « pro-sporophytique », probablement très réduit, n'a pu être observé. Au stade « ascosporophytique », il est formé d'un bouquet de filaments ascogènes ramifiés, cloisonnés en cellules à dicaryon (*fig.* 4 et 13). Les cellules terminales de ces filaments se transforment chacune en une dangeardie ascogène typique, à anse latérale (*fig.* 5), qui donne naissance, par le mécanisme habituel, à un asque bituniqué, du type nassascé (la nasse apicale a été vue chez le *M. maculiformis* : *fig.* 8), contenant huit ascospores hyalines, bicellulaires, à cellules égales et uninucléées (dimensions de ces spores : 12×3 μ chez *M. maculiformis*; $7 \times 2{,}5$ μ chez *M. punctiformis*) et un épiplasme à réserves formées essentiellement de glycogène (non de lipides). De même que chez les autres *Mycosphærella*, les *Dothidea* et leurs alliés, l'appareil sporophytique forme, au fond du périthèce, une masse saillante, sur laquelle les asques sont disposés en un bouquet divergent, et il n'y a pas de paraphyses, ni de pseudo-paraphyses (*fig.* 6 et 14).

Pendant le développement des asques, il y a résorption du tissu nourricier palissadique et du tissu sous-cortical. Il n'en subsiste que la portion

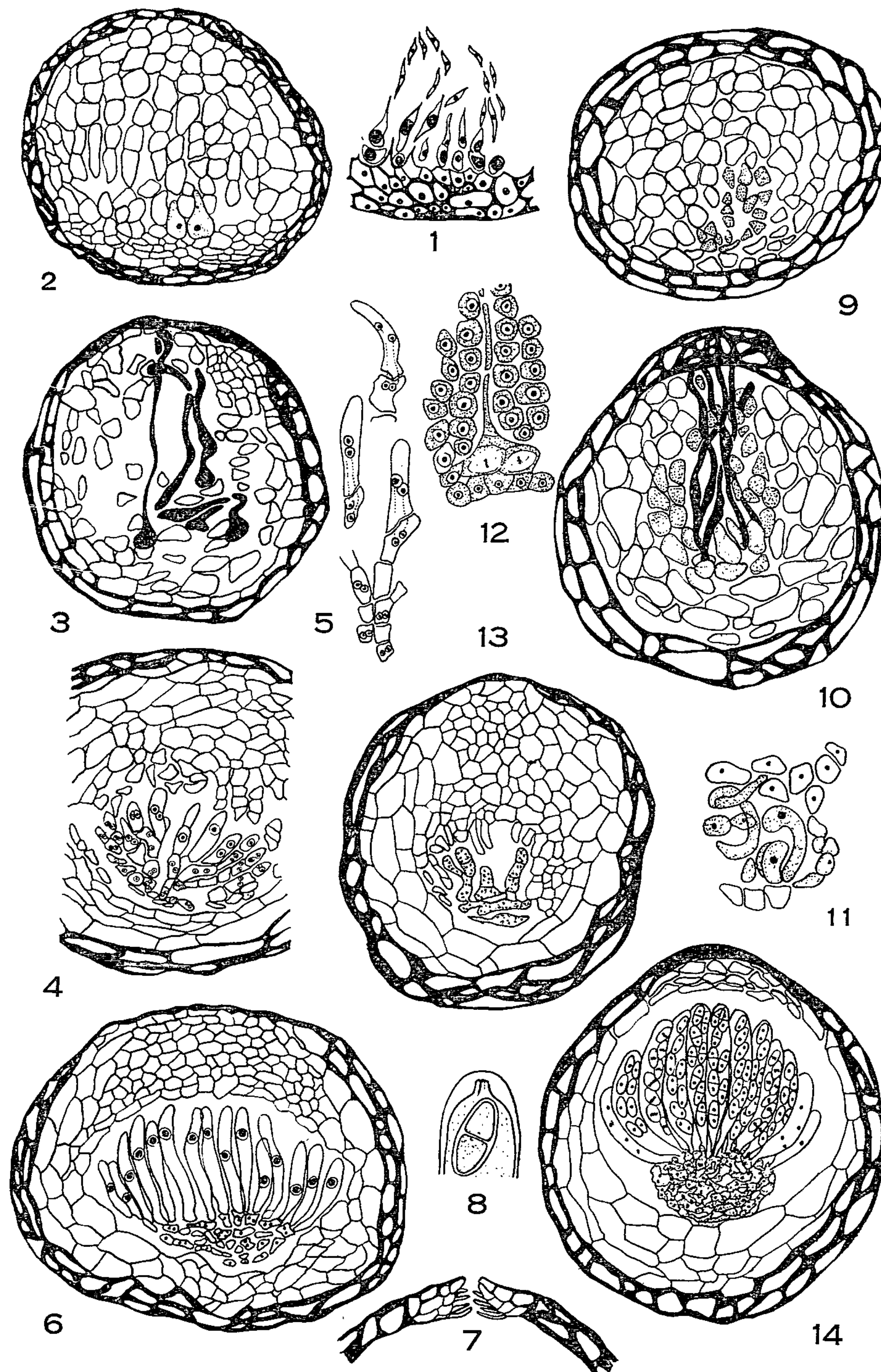


Fig. 1 à 14. — *Mycosphærella maculiformis* et *M. punctiformis*.

1. Spermogonie du *M. punctiformis;*

2 à 8. Développement du périthèce et asque du *M. maculiformis;*

9 à 14. Développement du périthèce du *M. punctiformis.*

apicale, qui devient méristématique (cellules petites, à multiplication active : *fig.* 14), et produit le col du périthèce, très réduit, mais garni de quelques périphyses (*fig.* 7).

L'appareil asco-sporophytique, cloisonné en cellules dicaryotiques, rappelle celui du *Dothidea collecta* (Schw.), décrit par E. S. Luttrell (1951), mais ses cellules distales donnent des dangeardies ascogènes, à anse latérale, au lieu d'engendrer directement les asques. Il rappelle aussi celui du *Mycosphærella tulipiferæ*, au contraire producteur de dangeardies ascogènes, mais ses filaments dicaryotiques sont septés, et non pas siphonés.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences, Sorbonne, 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ALGOLOGIE. — *Sur l'alternance de générations hétéromorphes d'une Rhodophycée,* Halarachnion ligulatum *(Woodward) Kützing (Gigartinales, Furcellariacées).* Note (*) de Mme **Annie Boillot**, présentée par M. Roger Heim.

Le cycle complet d'*Halarachnion ligulatum* a été obtenu en culture : les carpospores donnent naissance à un tétrasporophyte nain formant une croûte discoïde, connue dans la nature sous le nom de *Cruoria rosea* Crouan; les tétraspores engendrent de nouveau des disques encroûtants donnant naissance à des lames dressées ramifiées de structure plus complexe. Comme dans le cas des Bonnemaisoniales, on peut considérer le tétrasporophyte nain comme néoténique.

Le genre *Halarachnion* Kützing est représenté sur les côtes d'Europe par une espèce, *Halarachnion ligulatum*, qui n'était connu dans la nature que par des gamétophytes porteurs de gonimoblastes produisant des carpospores. Cependant, chez l'espèce japonaise, *Halarachnion latissimum* Okamura, le tétrasporophyte, porteur de tétraspores zonées, et le gamétophyte sont morphologiquement identiques ([1]).

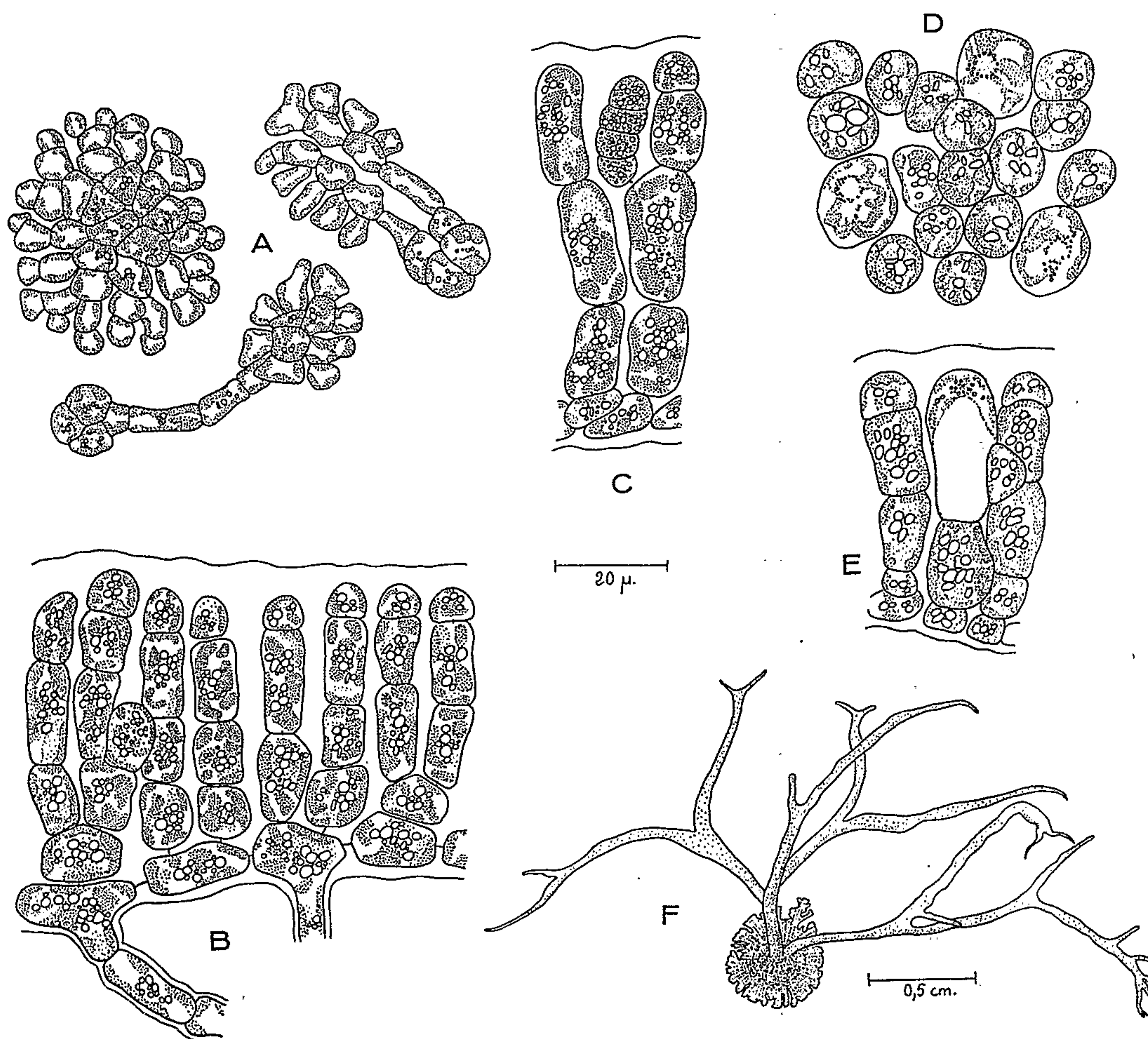
L'étude des premiers stades de développement en culture des carpospores d'*H. ligulatum* a confirmé, à quelques détails près, celle des premiers auteurs (Berthold, Damman, Chemin) [([2]), ([3]), ([4])]. Les disques provenant des carpospores (mises en culture en juillet 1963) ont produit, l'hiver suivant, des tétrasporocystes zonés, déjà observés par Damman; mais cet auteur n'avait pas précisé leur situation ni décrit leur structure.

Les coupes transversales et radiales de ce tétrasporophyte (*fig.* B, C) montrent que celui-ci est construit à partir de cellules basales allongées ($15 \times 5\ \mu$), apparaissant comme de petites cellules carrées en section transversale. Chaque cellule basale, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une autre cellule, porte deux filaments de 8 à 10 μ de large. Un filament est composé de quatre à six cellules dont les plastes en plaquettes sont cachées par l'abondance de l'amidon qui se forme dans les conditions de culture. Certains filaments se terminent par une grosse cellule secrétrice ($30 \times 12\ \mu$) presque entièrement remplie par une grande vacuole (*fig.* E et D); cette vacuole se colore par le bleu de crésyle. Le noyau et les plastes sont repoussés vers la partie apicale de la cellule. D'autre part, les cellules basales émettent des rhizoïdes pluricellulaires ([8]). Enfin, isolés çà et là dans les thalles, les tétrasporocystes à division zonée (22 à $25\ \mu \times 8$ environ) sont insérés latéralement sur une cellule intermédiaire des filaments.

Ces tétraspores (*fig.* A), mises en culture en février 1964, ont donné naissance à de nouveaux disques de structure à peu près semblable à celle du tétrasporophyte mais dépourvus d'organe reproducteur (notons que dans la nature de telles formations se trouvent aussi à la base des gamétophytes). Ces disques ont produit au printemps suivant, en mars 1965, de petites

pousses dressées ramifiées, présentant la structure complexe du gaméto-phyte tel qu'on le trouve dans la nature (*fig.* F).

Le cycle d'*Halarachnion ligulatum* en culture a donc duré deux ans; c'est un cycle hétéromorphe avec tétrasporophyte morphologiquement très différent du gamétophyte. Par sa structure, ce tétrasporophyte peut



Halarachnion ligulatum.

(A) Germination de tétraspores âgées de 15 jours à 3 semaines.
(B) Coupe transversale radiale dans le tétrasporophyte.
(C) Tétrasporocyste inséré latéralement sur un filament.
(D) Vue apicale du tétrasporocyste : cellules corticales et cellules sécrétrices.
(E) Coupe transversale montrant une cellule sécrétrice.
(F) Gamétophyte âgé de six mois environ obtenu en culture.

être identifié, comme me l'a suggéré M. M. Denizot, avec la plante décrite par Crouan sous le nom de *Cruoria rosea.* C'est ce que j'ai pu confirmer ensuite par comparaison de mes dessins anatomiques avec ceux de l'échan-tillon type de Crouan et de la plante trouvée dans la nature à Roscoff ([5]).

Le cycle hétéromorphe d'*H. ligulatum* peut être comparé à celui des Bonnemaisoniacées décrit par J. et G. Feldmann ([6]). Tout récemment,

Mme Feldmann vient de montrer que les tétraspores de *Falkenbergia rufolanosa* (tétrasporophyte de l'*Asparagopsis armata*) se développent d'abord en une plantule dont la structure est identique à celle de la plante mère et qu'au bout de quelques mois, le mode de croissance se modifie et la plante acquiert alors la structure caractéristique du gamétophyte. Le tétrasporophyte présente donc, pendant toute la durée de son développement, la structure juvénile du gamétophyte et devient fertile sous cet état. Mme Feldmann en a conclu qu'il s'agissait d'un cas très net de néoténie et cette interprétation peut s'appliquer également à l'*H. ligulatum* (7). Chez cette espèce, cette néoténie est d'autant plus remarquable qu'elle ne se manifeste pas dans toutes les espèces du genre.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) K. Okamura, *Icones Jap. Alg.*, Tokyo, 7, 1907-1942, *pl.* 306.

(2) G. Berthold, *Fauna und Flora des Golfes von Neapel*, Leipzig, 12, 1884, *pl.* 8.

(3) H. Damman, *Wissensch. Meeresunters*, N. F. Abt. Helgoland, 18, n° 4, 1930, p. 24-26.

(4) E. Chemin, *Rev. gén. Bot.*, 49, 1937, p. 66-69.

(5) P. L. et H. M. Crouan, *Ann. Sc. nat.*, 4e série, 9, 1858, *pl.* 3, *fig. a, b, c*; *Rev. gén. Bot.*, octobre 1867.

(6) J. et G. Feldmann, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 3, 1942.

(7) G. Feldmann, *Rev. gén. Bot.*, 72, octobre 1965.

(8) Ces rhizoïdes peuvent s'allonger considérablement, s'entremêler et former une sorte de plectenchyme. Mais cette croissance est anormale, elle peut s'expliquer sans doute par l'éclairement que le disque reçoit sur sa face inférieure, le substrat étant transparent.

(9) M. J. Feldmann m'a communiqué ses documents.

(*Laboratoire de Biologie végétale marine,*
7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

BOTANIQUE. — *Sur les modalités de l'action inhibitrice exercée sur la tige de Pois Express-Alaska par le* Corynebacterium fascians (*Tilford*) *Dowson*. Note (*) de M. **Jean Roussaux**, présentée par M. Roger Heim.

Le blocage de la croissance de la tige principale de Pois Express-Alaska inoculée par le *Corynebacterium fascians* s'établit de manière relativement complexe. Après une stimulation initiale très nette, intéressant les deux premiers entre-nœuds, s'établit une inhibition très forte de la croissance intercalaire, qui précède de quelques jours l'arrêt définitif du fonctionnement du méristème apical. Des expériences d'ablation des bourgeons axillaires stimulés par le parasite ne permettent pas de différer ce blocage de manière notable.

Nous avons montré dans une précédente publication ([2]) que le *Corynebacterium fascians* provoque, chez le Pois Express-Alaska, des modifications pathologiques analogues à celles antérieurement décrites dans le cas du Pois de senteur par Lacey ([1]). C'est ainsi que l'inoculation de la bactérie à des graines de Pois, mises en culture *in vitro* depuis 24 h, provoque tout d'abord une légère stimulation de la croissance de la tige principale des plantules inoculées. Cette stimulation cesse, toutefois, vers le 5ᵉ jour après l'inoculation pour faire place à une inhibition progressive de l'allongement. Ce processus d'inhibition s'accompagne d'un développement rapide des bourgeons cotylédonaires et caulinaires de la plante. Au 14ᵉ jour, l'évolution est terminée et la plantule présente alors un aspect typique en balai de sorcière, caractérisé par l'existence d'une tige principale inhibée, entourée de cinq ou six rejets, issus des bourgeons cotylédonaires, et par une racine principale généralement réduite à un court pivot dépourvu de racines secondaires. Ces divers organes sont notablement plus épais que les organes sains homologues (*fig.* 1).

Afin de déterminer les modalités du blocage du bourgeon apical, nous avons tout d'abord comparé les longueurs respectives des divers entre-nœuds macroscopiquement visibles de la tige principale de plantes saines et inoculées. Les stimulations ou inhibitions des longueurs des entre-

Tableau I.

Evolution, en fonction du temps, des stimulations (+) *ou inhibitions* (—) *de la longueur de la tige et de celle des premiers entre-nœuds de pois inoculés, par rapport aux organes homologues de pois sains.*

Les valeurs indiquées correspondent à des moyennes établies sur plusieurs expériences comprenant chacune 15 à 30 sujets.

	Jours après inoculation.			
	4.	8.	12.	20.
Tige	+5 %	−40 %	−70 %	−80 %
Entre-nœud 1	+5	+48	+60	+70
» 2	-	−7	+14	+16
» 3	-	−75	−75	−68

nœuds I, II, III, de plantules infectées par rapport à celles des organes sains sont consignées dans le tableau I.

L'examen de ce tableau montre que, dans le cas des plantules inoculées, la croissance des deux premiers entre-nœuds, si l'on excepte une faible inhibition temporaire intéressant le deuxième, est stimulée par rapport à celle des structures saines homologues. Par contre, la croissance du troisième entre-nœud des plantules traitées, qui ne devient mesurable que vers



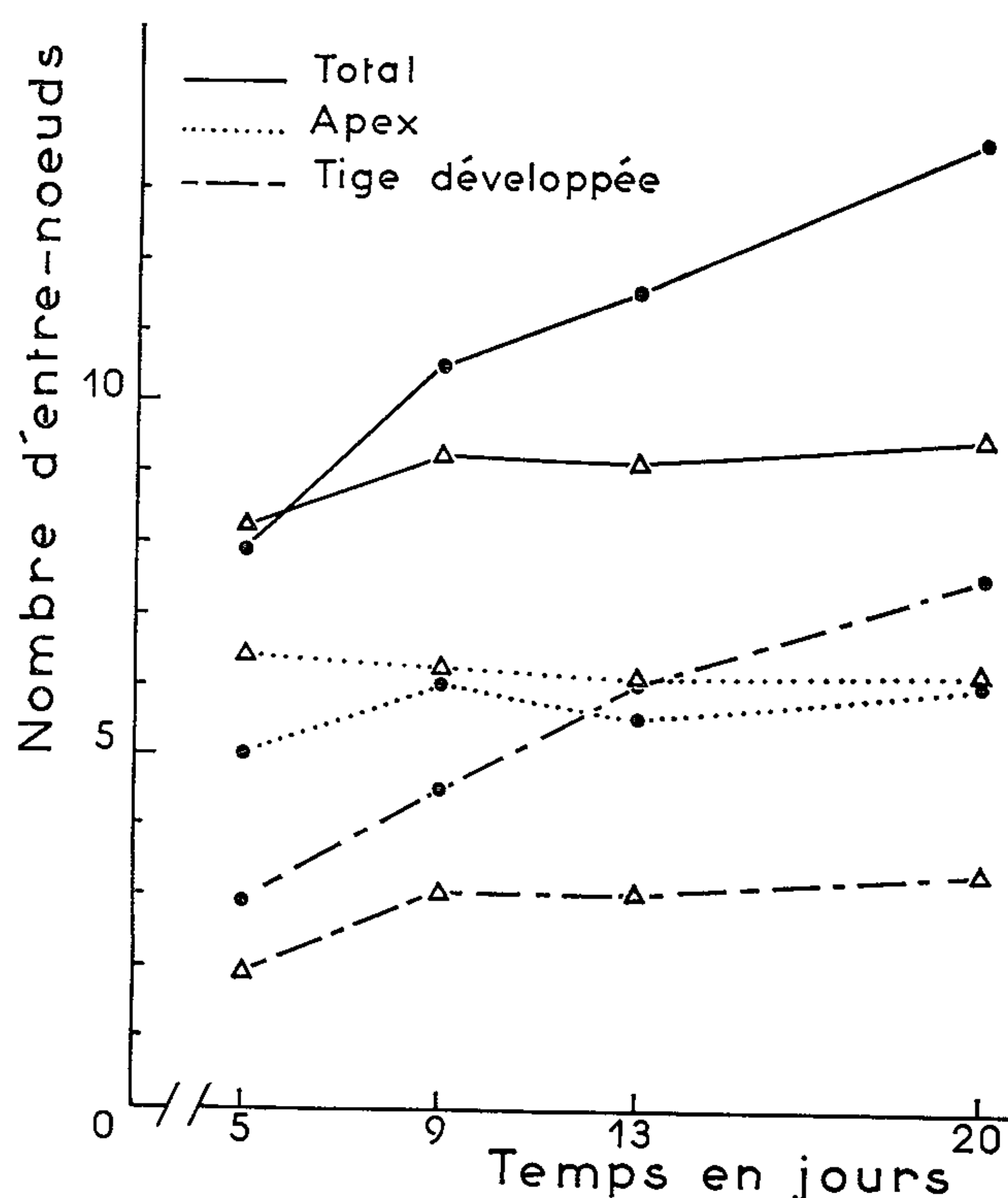


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Aspect des plantules de pois 15 jours après la mise en germination.
(*a*) Plantule inoculée par le *C. fascians*.
(*b*) Plantule témoin.

Fig. 2. — Évolution du nombre des entre-nœuds de plantes saines ou traitées pendant les 19 premiers jours succédant à l'inoculation.
Les diverses courbes représentent le nombre moyen d'entre-nœuds présents dans le bourgeon apical, dans la tige développée et la somme de ces deux données, pour des plantes saines (●) et inoculées par le *C. fascians* (△).
Les temps figurés en abscisse sont comptés à partir de la mise en germination, soit 24 h avant l'inoculation.

le 6e jour, est fortement inhibée. L'inhibition de la croissance globale de la tige représente donc la résultante d'une stimulation n'affectant que les deux premiers entre-nœuds et d'une inhibition très accusée affectant les suivants.

Nous avons ensuite déterminé le nombre total d'entre-nœuds porté par des tiges saines et inoculées. Pour cela, nous avons relevé le nombre des

entre-nœuds macroscopiquement visibles, et simultanément compté, sur coupes sériées, les entre-nœuds décelables dans l'apex. La figure 2 résume les résultats obtenus à partir d'une même expérience répétée trois fois, et comportant de 10 à 15 plantes par condition.

L'examen de cette figure montre que, 4 jours après l'inoculation, le nombre des entre-nœuds macroscopiquement visibles dans les tiges inoculées est déjà inférieur à celui qu'on observe dans les tiges saines, pour un nombre

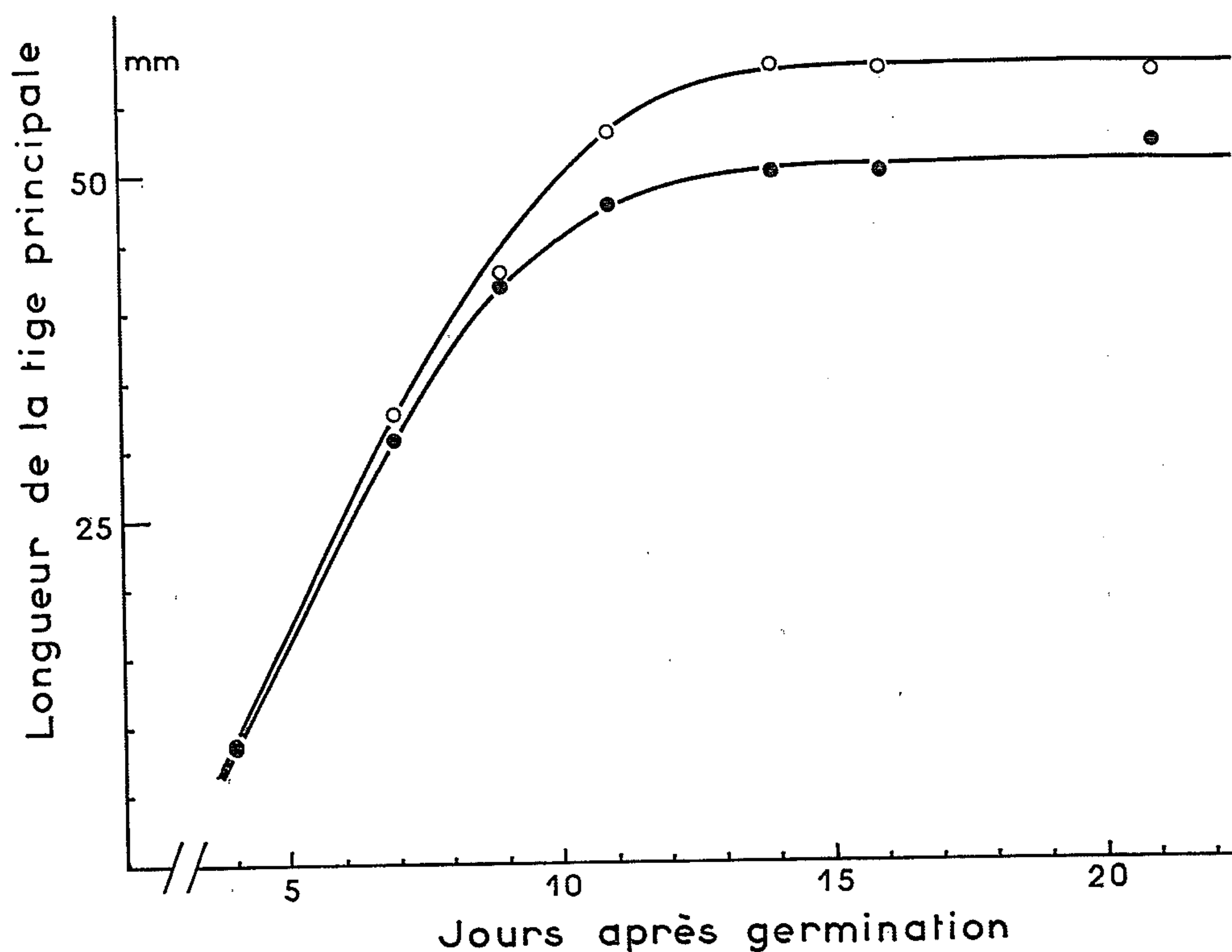


Fig. 3. — Évolution en fonction du temps de l'allongement de plantules de pois inoculées par le *C. fascians*, ayant subi (○) ou non (●) l'ablation systématique des rejets axillaires en voie de croissance.

total d'entre-nœuds équivalent dans les deux cas. Cette différence résulte d'une inhibition très importante de l'allongement de l'entre-nœud n° 3, signalée antérieurement, et qui n'est alors décelable que sur coupe, dans l'apex. Par contre, le nombre des entre-nœuds dans l'apex est supérieur, de manière significative (test de χ^2), au moins d'une unité, à celui des plantes saines. Cependant, il faut attendre le 9e jour pour que cesse toute production de nouveaux entre-nœuds dans les plantes traitées, alors que celle-ci persiste chez les plantules normales.

Il existe donc un décalage chronologique entre le début de l'inhibition d'allongement et le blocage ultérieur du mécanisme formateur de nouveaux tissus. Cette observation permet de conclure que l'arrêt de croissance

des tiges de plantules inoculées se produit en deux temps. Il y a tout d'abord, avant le 5e jour, établissement d'une inhibition de la croissance intercalaire, qu'on décèle alors au niveau du troisième entre-nœud, puis, 4 à 5 jours plus tard, après l'apparition des nœuds nos 9 ou 10, blocage complet de l'apex.

Nous avons, enfin, tenté de déterminer si ce comportement particulier de l'apex résultait d'une compétition trophique ou d'une éventuelle action inhibitrice exercée par les rejets en voie de croissance. Pour cela, nous avons simplement éliminé, dès leur apparition, les rejets latéraux, cotylédonaires et caulinaires.

Dans ces conditions, nous n'avons pas constaté une reprise de croissance de l'apex, bien que le traitement ait provoqué un très léger accroissement (significatif au seuil 0,05) de la tige principale des plantules traitées (*fig.* 3).

Ce résultat, qu'il faut interpréter avec prudence, le traitement n'éliminant pas les bourgeons stimulés par le parasite, et non encore accessibles à l'ablation, semble indiquer que les facteurs secrétés par la bactérie sont directement, au moins en très grande partie, responsables du processus de blocage mis en évidence.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) M. S. LACEY, *Ann. appl. Biol.*, 23, 1936, p. 302-310.
(2) J. ROUSSAUX, *Rev. Gén. Bot.*, 72, 1965, p. 21-53.

(*Laboratoire de Biologie végétale IV,
12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Inclusions paraplasmiques dans les cellules des hibernacles* d'Utricularia neglecta *L.* (*Lentibulariacées*). Note (*) de

Mlle **Colette Vintejoux**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les cellules des hibernacles possèdent des inclusions paraplasmiques abondantes et diverses. Certaines, de nature vacuolaire, présentent des analogies avec les grains d'aleurone. Elles se raréfient dès le début de la germination des hibernacles.

Dès l'automne, l'Utriculaire présente, à l'extrémité de la tige principale et de ses ramifications, des bourgeons spéciaux ou hibernacles qui vont persister tout l'hiver; ces organes sont constitués par un axe court sur lequel s'insèrent de nombreuses petites feuilles. Nous avons été frappée par l'abondance des inclusions paraplasmiques dans les préparations cytologiques obtenues à partir de ces organes de résistance.

Après fixation par les mélanges de Helly ou de Regaud, puis coloration par l'hématoxyline (*fig.* 1 et 1 *a*, 2 et 2 *a*), on observe de nombreuses inclusions de forme arquée ou arrondie (1,5 μ de diamètre environ) dans les cellules différenciées de la tige ou des feuilles; quelques inclusions paraissent être incluses directement dans le cytoplasme (*ic*); la plupart cependant, entourées d'une auréole claire, sont typiquement de nature vacuolaire (*i*). Ces corpuscules sont plus petits que les chloroplastes amylifères (*fig.* 3 et 3 *a*, *ch*) et plus gros que les mitochondries ou les bâtonnets (*b*). Les inclusions étudiées sont nettement plus rares dans le cylindre central et dans le méristème où l'on ne peut les distinguer des éléments du chon-

Explication des Planches.

Tissus d'hibernacle d'*Utricularia neglecta* en vie ralentie (*fig.* 1 à 8) et tissus prélevés au cours de la germination de l'hibernacle (*fig.* 9 et 10). Les coupes ont été effectuées à l'épaisseur de 2 μ (*fig.* 1, 3, 4, 6 et 9), 4 μ (*fig.* 2, 5 et 10) et 8 μ (*fig.* 7).

Planche I.

Fig. 1. — Coupe de feuille d'hibernacle; Regaud, hématoxyline. Le cytoplasme dense contient des inclusions très abondantes, les unes entourées d'une auréole claire (*i*), les autres incluses directement dans les travées de cytoplasme (*ic*).

Fig. 2. — Feuille d'hibernacle fixée au Helly et colorée à l'hématoxyline montrant, entre autres, des inclusions (*i*) de forme arquée. Entourées d'un liséré clair, elles semblent être vacuolaires.

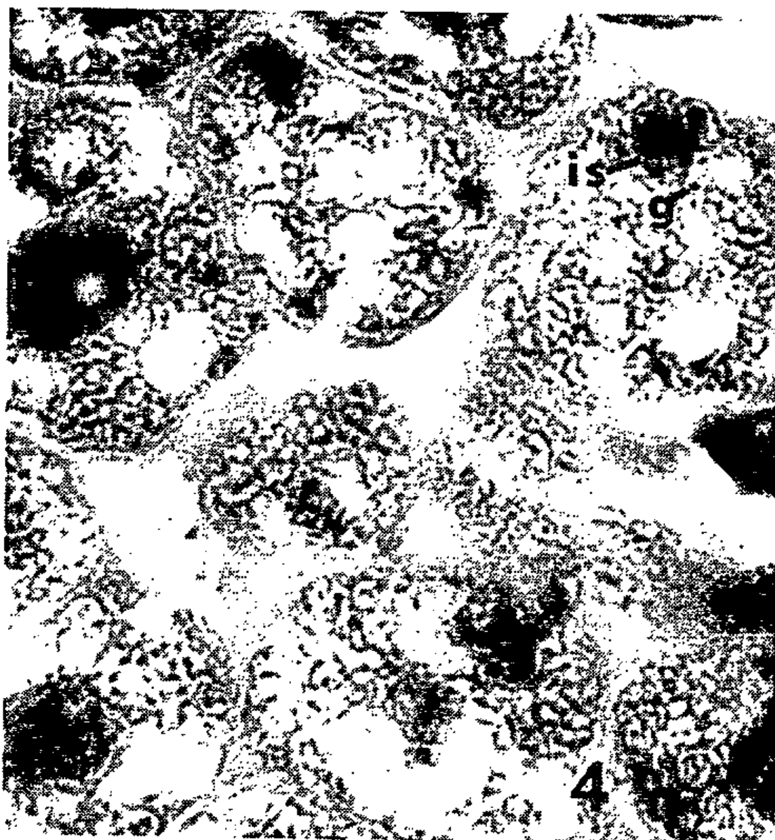
Fig. 3. — Les éléments du chondriome (*ch*, chloroplaste amylifère; *b*, bâtonnet) sont distincts dans certaines cellules où les inclusions paraplasmiques (*i*) sont moins abondantes (Regaud-hématoxyline).

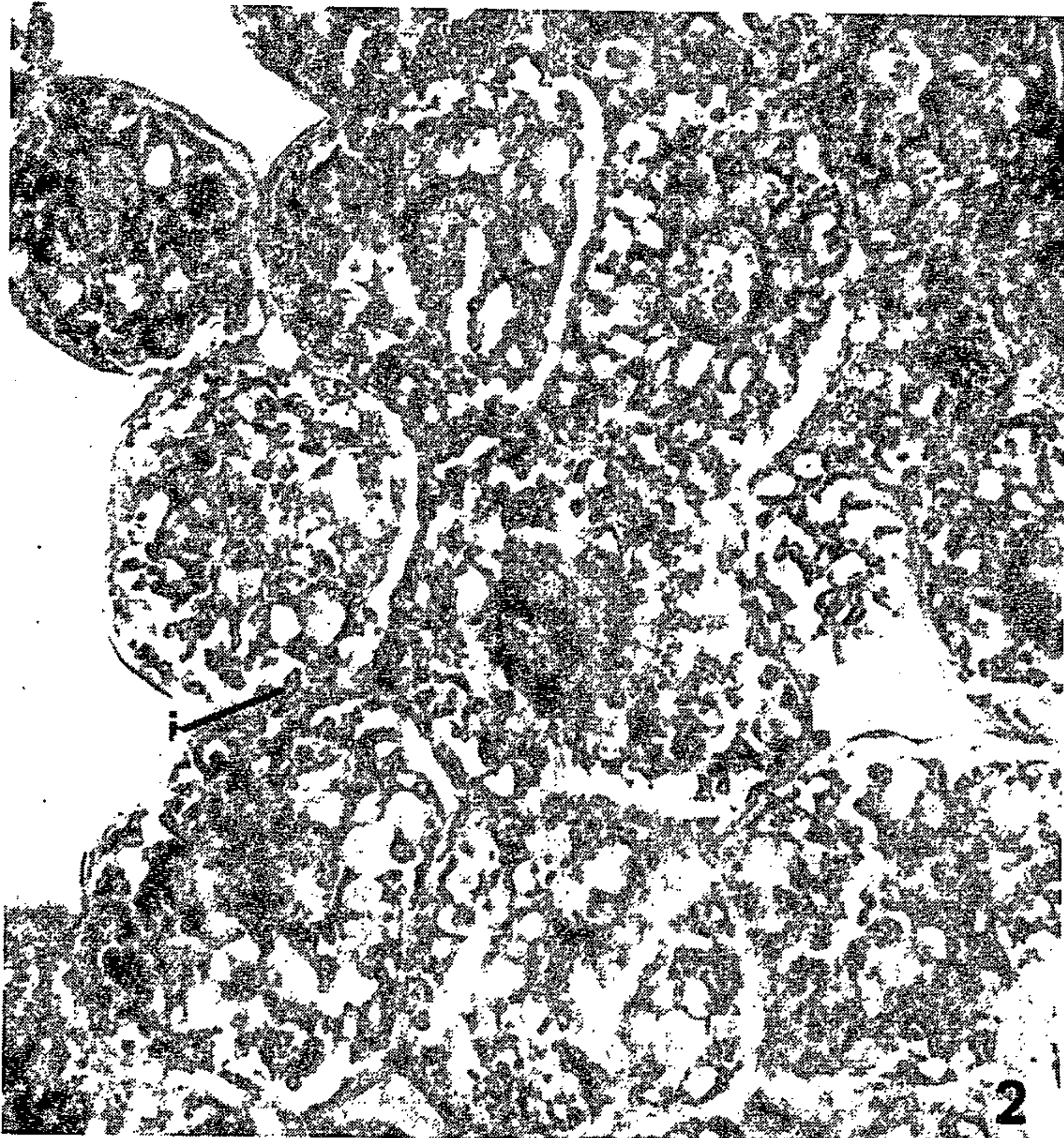
Fig. 4. — Coupe de feuille d'hibernacle (Regaud, noir Soudan); *is*, inclusion soudanophile volumineuse; *g*, granule soudanophile qui représente la partie centrale d'une inclusion caractérisée précédemment avec l'hématoxyline.

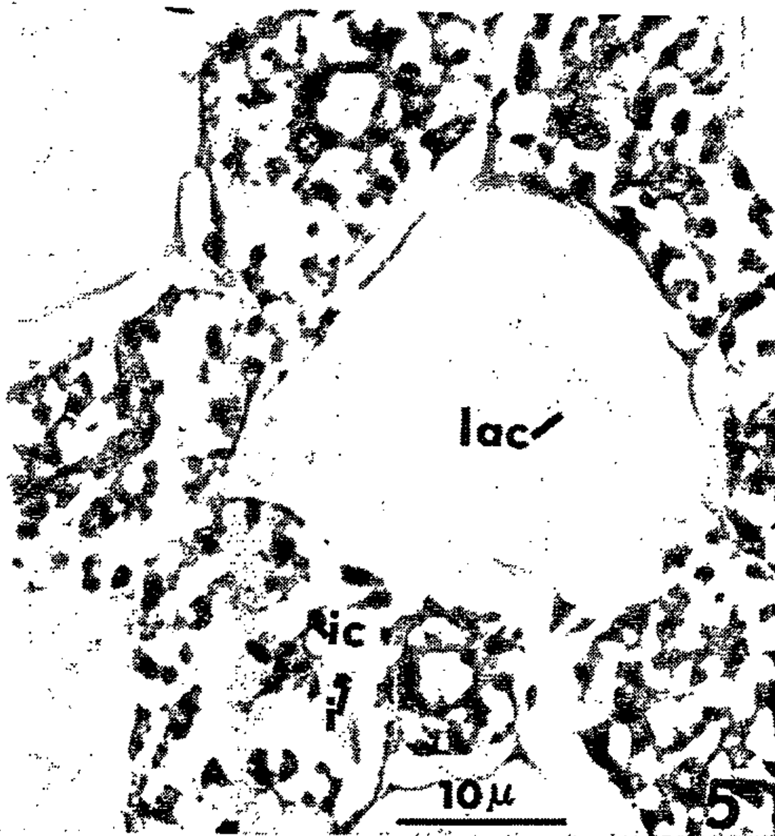
Fig. 5. — Feuille d'hibernacle colorée à l'acroléine (après fixation au formol à 4 %). Parmi les inclusions paraplasmiques colorées en rose, donc de nature protéique, les unes sont dans le cytoplasme (*ic*), d'autres (*i*) sont entourées d'une auréole claire.


ic
n
i
i
i
1

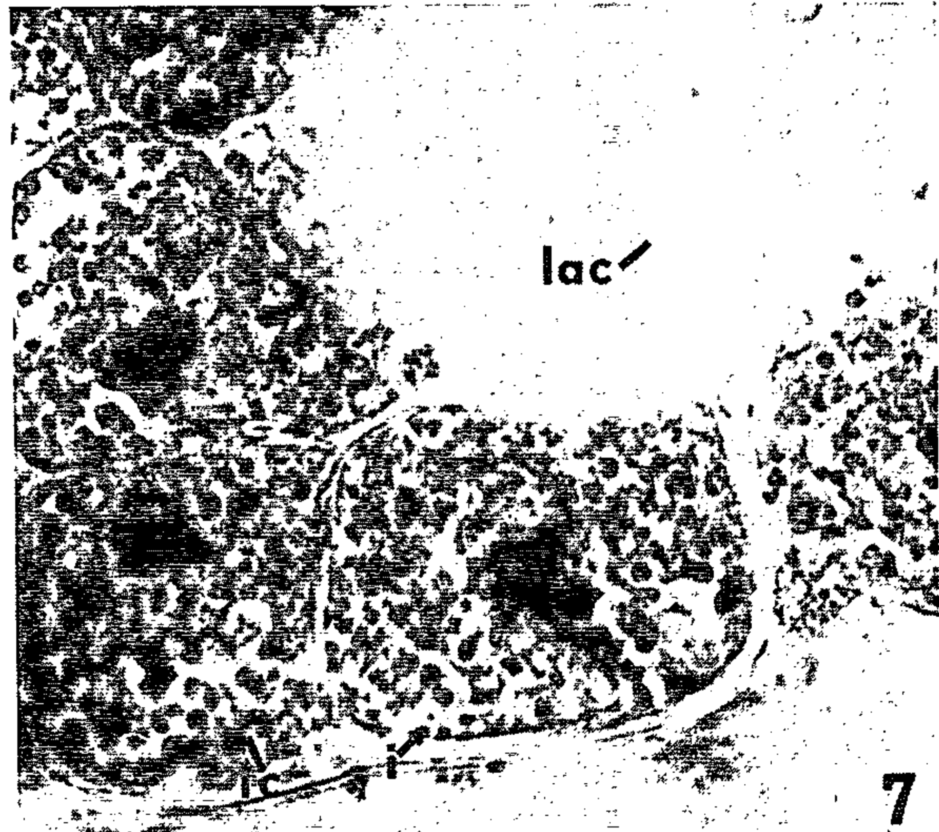

b
ch
i
i
3


is
g
4


i
2


lac
ic
i
10 μ
5


ip
i
is
6


lac
7


i
9


v
ch
8

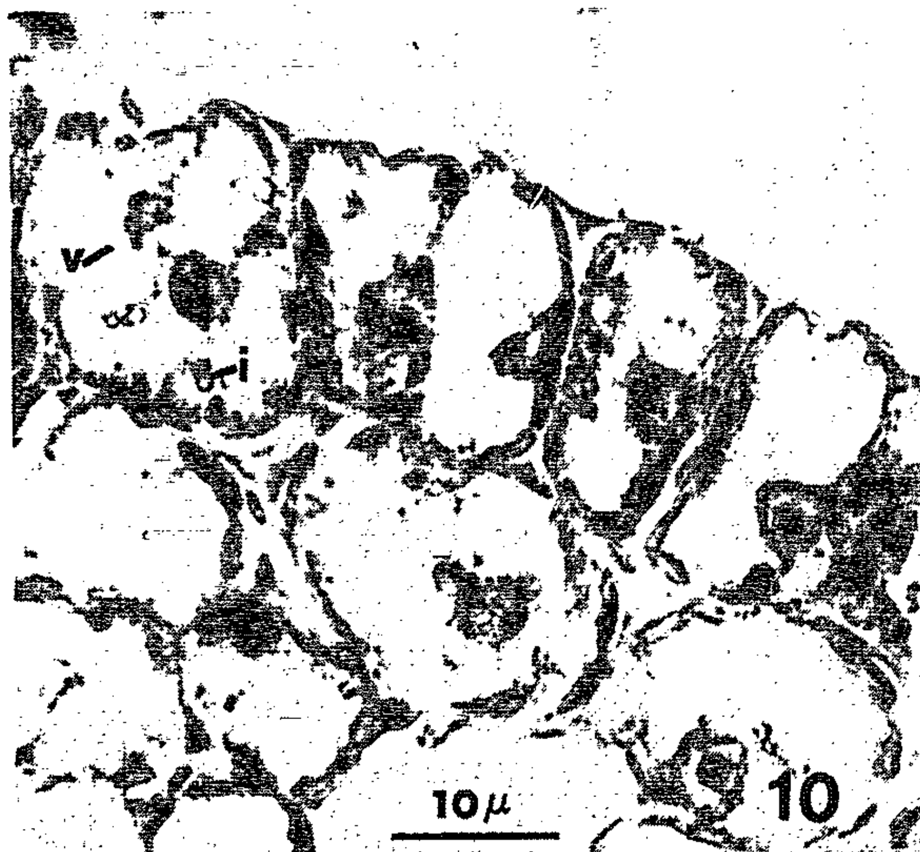

v
i
10 μ
10

Planche II.

Fig. 6. — Coupe de tige d'hibernacle; fixation au tétroxyde d'osmium. Des nombreuses inclusions, les plus volumineuses (*is*) sont intracytoplasmiques et soudanophiles (voir *fig.* 4), de nature lipidique; d'autres inclusions (*i*) sont structurées et correspondent probablement aux inclusions colorées par l'hématoxyline, de même taille et de même répartition. Ces inclusions sont lipoprotéiques; *ip*, inclusion présentant un centre clair, peu osmioréducteur mais dont la nature paraît analogue à celle des précédentes. Il est possible que des précipités d'anthocyane existent; ils sont difficiles à distinguer des autres inclusions.

Fig. 7. — Coupe à congélation de feuille d'hibernacle fixée au tétroxyde d'osmium, montrant des inclusions (*i*) entourées d'une auréole claire (vacuolaires) et les autres (*ic*) disposées dans le cytoplasme même; *lac*, lacune.

Fig. 8. — Cellules de feuille d'hibernacle colorées vitalement au rouge neutre; le rouge neutre s'accumule dans de nombreuses vacuoles globuleuses (*v*); *ch*, chloroplaste amylifère au voisinage du noyau.

Fig. 9. — Coupe de feuille de plante en vie active; fixation au tétroxyde d'osmium; les inclusions vacuolaires (*i*), beaucoup plus rares, n'ont pas encore complètement disparu; celles du cytoplasme se sont résorbées.

Fig. 10. — Section de tige de plante en vie active provenant de la germination d'un hibernacle (Helly-hématoxyline); les inclusions (*i*) sont rares; les petites vacuoles ont conflué en une vacuole unique très vaste (*v*) qui a repoussé le cytoplasme contre les parois cellulaires.

Toutes les figures sont à la même échelle (G × 1350) figurée *en bas et à droite* de chaque planche.

driome; toutefois, on en rencontre de plus volumineuses dans l'assise externe du point végétatif.

Afin de déterminer leur nature, nous avons coloré par le noir Soudan les tissus vivants d'une part, les coupes fixées au mélange de Regaud (*fig.* 4 et 4 *a*) d'autre part. Ces inclusions apparaissent, avec la même répartition cytoplasmique que les précédentes; toutefois, seule la région centrale de chaque inclusion retient le colorant (*g*). Par contre, cette technique met en évidence des globules intracytoplasmiques (*is*) volumineux, irréguliers, de forme mal définie. Le test à l'acroléine de Van Duijn [1] colore en rose des inclusions (*fig.* 5 et 5 *a*) dont la répartition est analogue à celles qui retiennent l'hématoxyline et partiellement le noir Soudan. Elles paraissent donc être de nature *protéolipidique*. Des hibernacles ont été fixés au tétroxyde d'osmium (à 2 %) durant 1 h, puis coupés (à 2 μ) et examinés sans l'emploi de colorants. Cette méthode révèle la présence de nombreuses inclusions dont la nature est diverse (*fig.* 6, 6 *a*, 7 et 7 *a*). Certaines apparaissent structurées; elles correspondent aux inclusions précédemment décrites; elles comprennent un globule central très osmioréducteur et une partie périphérique plus claire (*fig.* 6 et 6 *a*, *i*). D'autres corpuscules, plus rares, montrent un centre clair, peu osmioréducteur et un pourtour plus dense (*ip*). Il ne semble pas que leur nature soit bien différente. D'autres inclusions, irrégulières (*is*) réductrices, peuvent être homologuées aux corps lipidiques volumineux décelés par le noir Soudan. Enfin des précipités de nature anthocyanique existent;

ils se distinguent assez difficilement à cette échelle. Certaines cellules vivantes sont colorées par ce pigment. Dans l'hibernacle, les vacuoles peuvent accumuler le rouge neutre; elles sont multiples, globuleuses, isolées les unes des autres et réparties dans tout leur volume cellulaire (*fig.* 8 et 8 *a*).

L'amidon, que nous avons mis en évidence par le réactif iodo-ioduré et par le procédé de Mac Manus, est également abondant dans les cellules des hibernacles; il est élaboré par des chloroplastes qui se localisent en général autour du noyau, dans la partie centrale de la cellule.

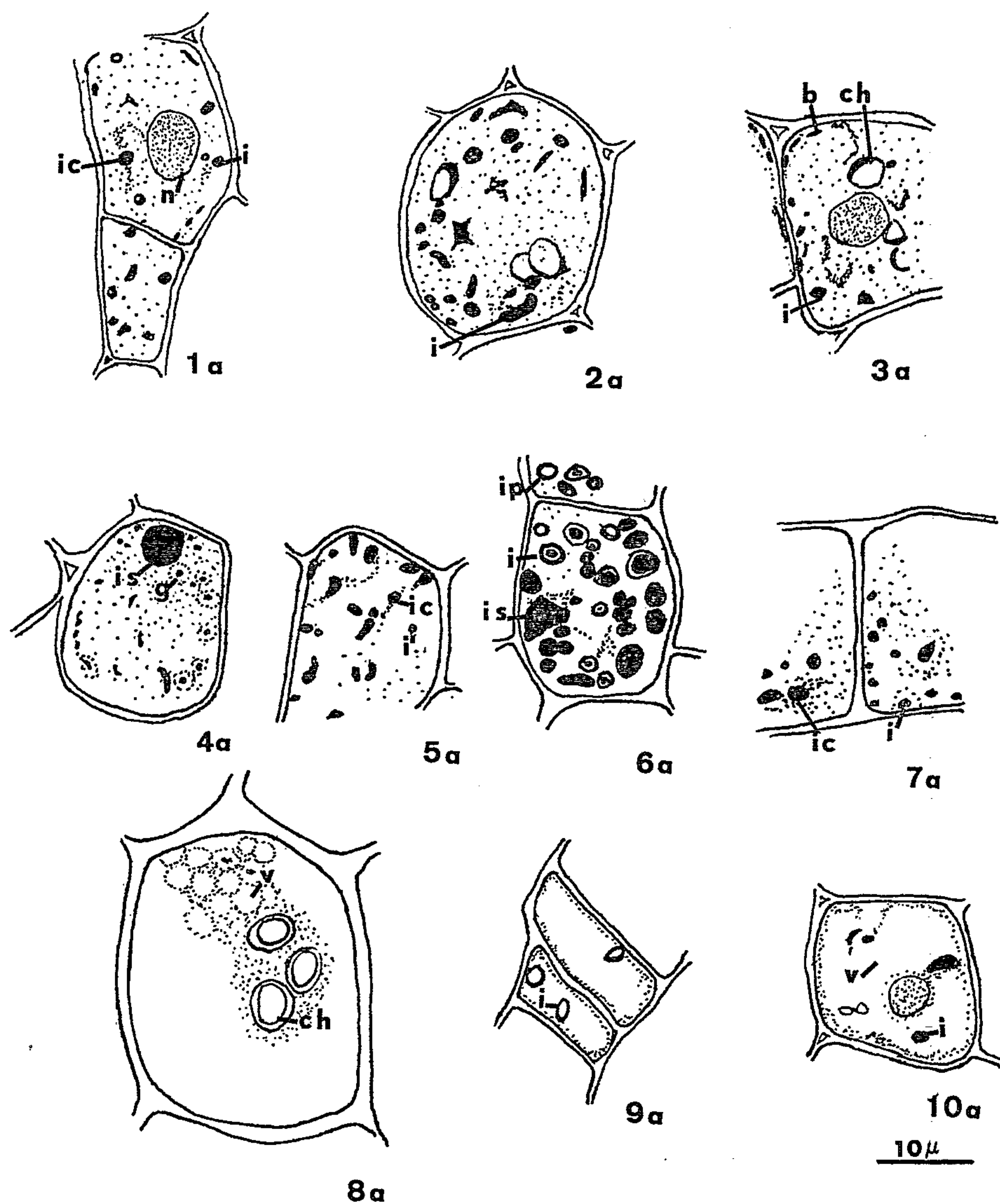


Fig. 1 *a* à 10 *a*. — Schémas interprétatifs, dessinés d'après les microphotographies, et mettant en évidence les différents types d'inclusions, nécessairement peu distincts du contenu cellulaire. Les numéros des schémas correspondent à ceux des microphotographies. Les légendes sont les mêmes dans les deux cas.

En résumé, les différentes techniques utilisées montrent que les hibernacles sont riches en inclusions paraplasmiques de divers types :

— les unes, colorables par l'hématoxyline et partiellement par le noir Soudan réduisent le tétroxyde d'osmium. De nature *protéolipidique*, elles sont intracytoplasmiques ou typiquement vacuolaires;

— d'autres volumineuses, intracytoplasmiques, réfringentes, soudanophiles et osmioréductrices sont vraisemblablement *lipidiques*;

— de nombreux chloroplastes élaborent des grains d'*amidon*;

— certaines vacuoles renferment des pigments *anthocyaniques*.

Les hibernacles recueillis en janvier peuvent germer rapidement si on les porte à une température voisine de 20°C. Au cours de la germination, les nombreuses vacuoles des cellules des hibernacles confluent en une vacuole unique. Les profonds remaniements dus à la germination s'opèrent dès les premières heures dans les hibernacles et il nous a été difficile de suivre le devenir des inclusions. Cependant, les préparations histologiques de feuilles nouvellement formées montrent que les inclusions cytoplasmiques colorées par le tétroxyde d'osmium n'existent plus; seules subsistent quelques inclusions osmiophiles intravacuolaires de même taille que celles observées dans les hibernacles (*fig.* 9 et 9 *a*). Les inclusions colorées par l'hématoxyline se raréfient également; on en décèle cependant quelques-unes à l'intérieur des vacuoles (*fig.* 10 et 10 *a*).

La technique au noir Soudan permet de distinguer de nombreuses gouttelettes huileuses dans le cytoplasme; les corps lipidiques volumineux tendent à disparaître.

L'amidon demeure encore abondant dans les tissus en vie active. Les hibernacles de l'Utriculaire présentent beaucoup de ressemblances avec les bourgeons dormants des plantes aériennes. Cependant, l'abondance et la diversité de leurs inclusions paraplasmiques conduisent à un rapprochement entre leurs tissus et ceux des graines. En particulier, les inclusions de nature protéique, localisées essentiellement dans les vacuoles, offrent des analogies avec les grains d'aleurone par leur localisation, leur composition chimique et leur évolution.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) P. Van Duijn, *J. Histochem. Cytochem.*, 9, 1961, p. 234-241.

(*Laboratoire de Biologie végétale VI du C. P. E. M.*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'action radiorestauratrice d'une fraction extraite de feuilles de Tabac.* Note (*) de Mme **Maria Ivone Duarte** et M. **Aries Kovoor**, présentée par M. Roger Gautheret.

Une fraction extraite de feuilles de Tabac est capable de restaurer la prolifération des tissus irradiés de crown-gall de Tabac.

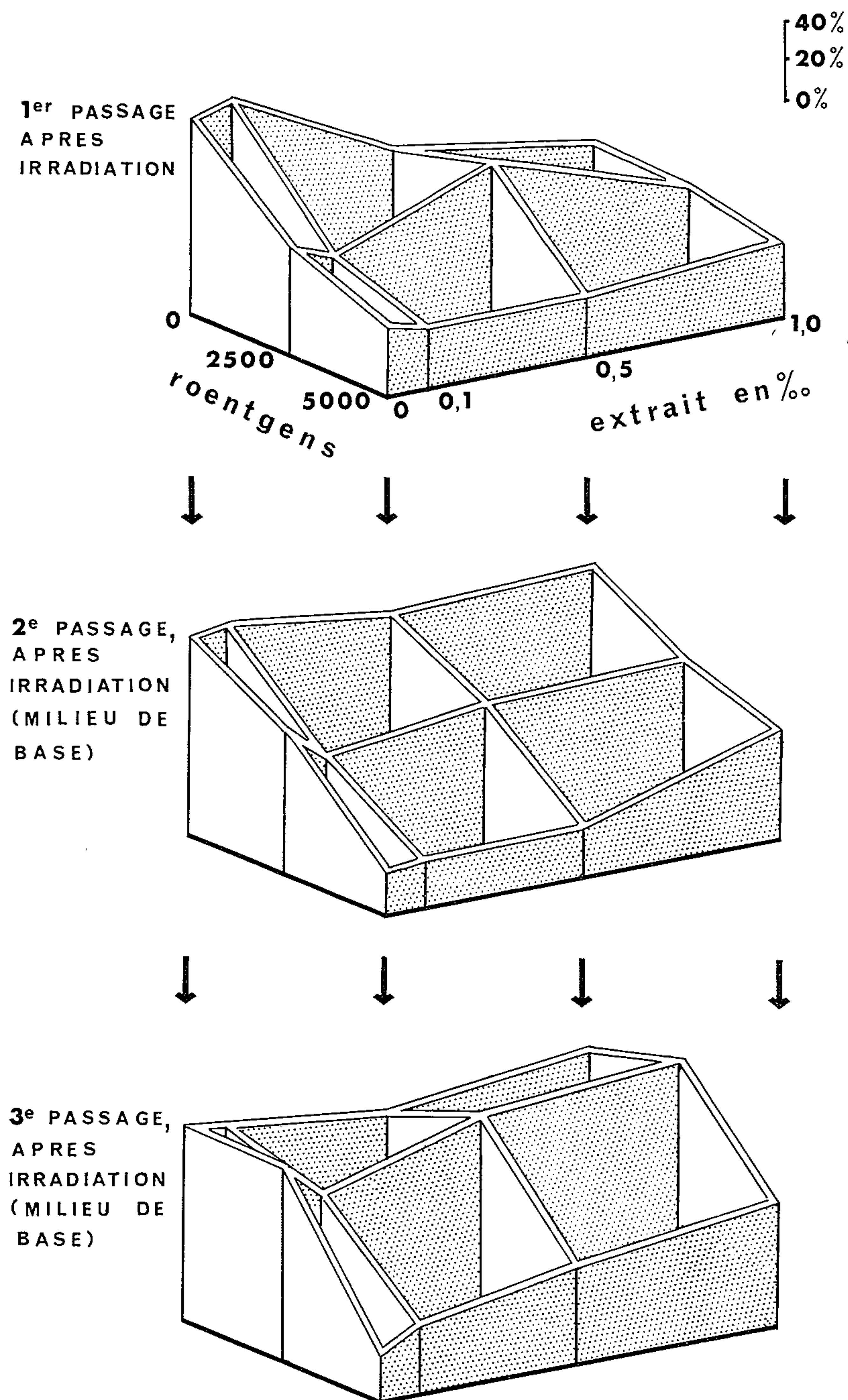
L'un de nous a montré que des fragments de tissus de crown-gall de Tabac, irradiés à 5 000 r, sont capables de se développer lorsqu'on les greffe sur la plante mais ne peuvent pas survivre *in vitro*; ceci suggère l'existence, dans le porte-greffe, de substances radiorestauratrices (1). On sait, d'autre part, qu'un extrait de feuilles de Tabac stimule fortement la croissance des tissus normaux de Tabac cultivés *in vitro* (2).

Il nous a paru intéressant de rechercher si cet extrait serait également capable de restaurer la croissance *in vitro* de colonies endommagées par les rayons X.

L'extrait fut préparé par broyage d'environ 15 kg de feuilles de Tabac de la variété Samsun; le jus obtenu après filtration fut traité par du charbon désactivé selon une technique décrite par l'un de nous pour l'extraction de facteurs de croissance à partir de divers tissus végétaux (3). Cet extrait fut ensuite additionné de 9 volumes d'acétone; le précipité fut rejeté après filtration (4) et la solution claire concentrée sous vide puis finalement lyophilisée. L'extrait sec ainsi obtenu fut incorporé, à diverses concentrations, aux milieux de culture dans les conditions expérimentales décrites ci-dessous, afin d'éprouver ses propriétés radiorestauratrices.

Des colonies tissulaires de crown-gall de Tabac ayant été cultivées, pendant un mois, sur un milieu courant (solution de Knop diluée de moitié, additionnée de microéléments, de 5 % de glucose et 1 % de gélose), furent irradiées aux doses de 2 500 et 5 000 r (tube à rayons X de 225 kV et de 12 mA, muni de deux filtres de 2 mm d'aluminium et 0,3 mm de cuivre; intensité de rayonnement : 100 r/mn).

Après cette irradiation, elles furent transférées sur divers milieux contenant l'extrait à étudier aux doses de 0,1, 0,5 et 1,0 g/l, ainsi que sur un milieu de base dépourvu d'extrait. Des colonies non irradiées furent cultivées dans les mêmes milieux. Au bout de deux mois de culture nous les avons pesées aseptiquement afin d'évaluer leur croissance au cours de ce premier passage. Elles furent ensuite repiquées et leur croissance évaluée pendant deux passages successifs sur milieu de base.



Action d'un extrait de feuilles de Tabac sur la croissance des tissus de crown-gall de Tabac au cours de trois passages successifs *in vitro* après irradiation.
L'accroissement moyen (poids frais) des colonies est exprimé, à chaque passage, en pourcentage de celui des colonies témoins (o r et o g/l d'extrait).

Les résultats, résumés dans les figures ci-jointes, indiquent, pour chaque passage, l'accroissement pondéral des colonies, cet accroissement étant exprimé en pourcentage de celui des colonies témoins correspondantes, n'ayant pas été irradiées et cultivées sur milieu dépourvu d'extrait.

On constate qu'au premier passage les colonies non irradiées ne manifestent aucune exaltation de croissance sous l'action de l'extrait qui, à dose élevée, est même inhibiteur. Aux deux passages suivants, sur milieu de base, ces colonies ne manifestent pas de variation significative de croissance.

L'inhibition des colonies soumises à 2 500 r est déjà levée au premier passage, après l'irradiation, par la présence d'extrait à 0,5 et 1,0 g/l. Cette restauration s'accentue au cours des deux passages suivants, sur milieu de base, mais les fragments auxquels on n'a pas fourni d'extrait s'accroissent, eux aussi, de la même manière que les témoins non irradiés : ils manifestent donc une autorestauration ([5]).

Par contre, dans le cas des colonies ayant reçu 5 000 r, la présence d'extrait, au premier passage, ne modifie pas apparemment la forte inhibition provoquée par l'irradiation. Cependant, au passage suivant, sur milieu de base, les fragments ayant été cultivés auparavant sur milieu renfermant 1,0 g/l d'extrait manifestent une nette restauration de croissance. Au troisième passage la restauration due aux faibles doses d'extrait fournies pendant le premier passage se manifeste également, tandis que la restauration induite par la plus forte concentration d'extrait (1,0 g/l) permet aux colonies d'atteindre un poids moyen égal à 62 % de celui des colonies témoins non irradiées. Les colonies n'ayant jamais reçu d'extrait se nécrosent progressivement et ne manifestent qu'un accroissement de 23 % des témoins au troisième passage. On n'observe donc pas, pour 5 000 r, l'autorestauration enregistrée avec 2 500 r.

L'examen des résultats obtenus avec les tissus irradiés à 5 000 r indiquent la présence d'un puissant radiorestaurateur dans l'extrait de feuilles de Tabac. Par contre, pour 2 500 r, l'existence d'un phénomène caractéristique d'autorestauration, manifesté même par les tissus qui ne furent jamais cultivés sur milieu additionné d'extrait, ne permet pas de mettre en évidence l'action radiorestauratrice de cet extrait.

La présence d'une substance radiorestauratrice dans l'extrait de feuilles s'accorde avec le fait qu'un fragment de tissu non irradié, cultivé en association avec un fragment irradié, est capable de restaurer la croissance de ce dernier ([6]).

Quant à la nature du principe actif, nous ne sommes pas en mesure d'affirmer qu'il s'agit d'un dérivé de l'acide ribonucléique comme ce fut le cas pour un autre produit radiorestaurateur agissant sur les tissus irradiés de crown-gall de Scorsonère ([7]) et qui stimule également la croissance de tissus non irradiés ([8]). L'incorporation d'extrait de feuilles de Tabac dans le milieu ne provoque aucune stimulation des tissus témoins non irradiés; on ne peut, cependant, en déduire que l'extrait ne contient

pas un facteur du type kinine, car d'une part l'action d'un tel facteur pourrait être masquée par des produits toxiques contenus dans l'extrait partiellement purifié, et d'autre part il se pourrait que le tissu tumoral utilisé fut insensible aux kinines [9].

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) M. I. DUARTE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3034.
(2) T. MURASHIGE et F. SKOOG, *Physiologia Plantarum*, 15, 1962, p. 473-497.
(3) A. KOVOOR, *Thèse*, Paris, 1965 (sous presse).
(4) J. E. LOEFFLER et J. VAN OVERBEEK, *Régulateurs naturels de la croissance végétale*, Coll. C. N. R. S. n° 123, 1963, p. 77-82.
(5) R. JONARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3637.
(6) R. JONARD, *Thèse*, Paris, 1965 (sous presse).
(7) R. JONARD et A. KOVOOR, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4592.
(8) A. KOVOOR et C. RUCH, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3352.
(9) A. C. BRAUN, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 53-56.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire C.P.E.M.,*
Faculté des Sciences, 12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la nature des acides-phénols présents dans les tissus de tubercule de Topinambour* (Helianthus tuberosus *L.*, *variété Violet de Rennes*) *cultivés* in vitro. Note (*) de Mlle **Colette Paupardin**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les tissus végétaux cultivés *in vitro* sont capables de former des composés phénoliques dans certaines conditions. Gautheret, en 1941, avait montré la production d'anthocyane par des colonies tissulaires de carotte cultivées sur un milieu très riche en sucre. Les recherches de Slabecka-Szweykowska ont montré le rôle de la lumière dans la formation d'anthocyane dans les tissus de *Vitis vinifera*; la carence en azote favorise cette élaboration [Heller ([5]), Slabecka-Szweykowska ([11])]. D'autres auteurs [Straus ([12]), Weinstein et coll. ([14]), Klein et Hagen ([6])] ont également signalé la formation d'anthocyane par des cultures de tissus.

Il nous a paru intéressant d'étudier la composition en acides-phénols (acides benzoïques et acides cinnamiques) des tissus de tubercule de Topinambour cultivés *in vitro* à la lumière et à l'obscurité.

Des fragments de tubercules de Topinambour mûrs, conservés à 0°C pendant 5 mois (de novembre à mars) ont été cultivés, selon la méthode de Gautheret ([2]), sur un milieu gélosé additionné des sels minéraux de la solution de Heller, de glucose (4 %) et d'acide naphtalène-acétique à une concentration de 1 mg/l. Un lot de cultures fut exposé à une lumière de 600 lx, un second lot fut placé à l'obscurité. La durée totale de l'expérience fut de 40 jours. Les fragments pesaient 70 cg au moment de l'ensemencement, après 40 jours de culture ils atteignaient en moyenne 337 cg à l'obscurité et 420 cg à la lumière; d'autre part vers le 12e jour, les fragments cultivés à la lumière avaient produit 4,8 racines en moyenne par explantat pour 1,8 seulement à l'obscurité, ceci est conforme aux résultats de Gautheret ([3]).

Nous avons analysé la composition en acides-phénols des tissus avant l'ensemencement et au cours du développement *in vitro*, après 6, 8, 12 et 40 jours de culture. Nous avons employé la méthode d'extraction et d'analyse proposée par Ribéreau-Gayon [([9]), ([10])], méthode inspirée des travaux de Bate-Smith ([1]). On sait que les acides-phénols sont présents dans les tissus végétaux essentiellement sous forme de combinaisons faisant intervenir principalement des liaisons esters; les acides libres et leurs combinaisons sont extraits des tissus par une solution aqueuse de HCl à 1 % (solution A).

A partir de cette solution A, on extrait les combinaisons des acides-phénols par l'acétate d'éthyle; c'est ainsi que nous avons caractérisé l'acide chlorogénique (ester de l'acide caféique et de l'acide quinique)

par chromatographie, en utilisant comme solvant la couche supérieure du mélange, acétate d'éthyle-pyridine-eau (2-1-2, v/v).

Pour étudier les acides-phénols, on extrait la solution A par l'éther éthylique avant ou après hydrolyse alcaline, de façon à avoir séparément les acides libres et les acides totaux. L'hydrolyse alcaline est effectuée en maintenant les combinaisons en milieu NaOH 2 N pendant 4 h à température ambiante et sous atmosphère d'azote pour éviter les oxydations; on repasse ensuite en milieu acide.

La chromatographie des acides-phénols est effectuée à l'aide des solvants suivants : 1° couche supérieure du mélange toluène-acide acétique-eau (4-1-5, v/v); 2° couche supérieure du mélange benzène-acide acétique-eau (6-7-3, v/v).

Dans tous les cas on opère par chromatographie descendante sur papier Whatmann n° 1.

Les chromatogrammes sont examinés en lumière ultraviolette puis une pulvérisation de *p*-nitraniline diazotée ([13]) donne à chaque acide une coloration caractéristique qui est ensuite modifiée par une pulvérisation de Na_2CO_3 à 15 %. Chaque corps mis en évidence est identifié par comparaison avec un échantillon de référence.

Les tubercules analysés avant ensemencement contiennent, outre l'acide chlorogénique et l'acide caféique caractérisés sur l'extrait non hydrolysé, donc à l'état libre, l'acide férulique libéré après hydrolyse alcaline, donc présent sous forme de combinaison. Après 6 jours de culture ces mêmes acides sont présents, il s'y ajoute l'acide *p*-hydroxybenzoïque, présent à l'état libre et sous forme combinée; l'acide chlorogénique augmente en quantité surtout à la lumière. Au 8e jour, ces mêmes corps sont toujours présents, mais la teneur en acide chlorogénique diminue, celle en acide *p*-hydroxybenzoïque augmente, enfin il apparaît de l'acide vanillique libéré par hydrolyse alcaline donc à l'état combiné. Au 12e jour l'acide vanillique est abondant aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité, l'acide férulique augmente, tandis que l'acide *p*-hydroxybenzoïque diminue, enfin qu'apparaît l'acide *p*-coumarique; ces substances se trouvent dans les tissus sous forme de combinaisons. Au 40e jour de culture à ces corps s'ajoute l'acide gentisique.

Le tableau I présente l'ensemble des résultats et donne une estimation des variations quantitatives de ces corps par comparaison visuelle des taches sur les chromatogrammes.

A titre de vérification, la même expérience fut conduite en septembre-octobre sur des tubercules ayant à peine achevé leur maturité. Les tubercules témoins renfermaient de l'acide chlorogénique et de l'acide caféique libre, l'acide férulique était absent. Au cours de la culture *in vitro*, nous avons retrouvé les mêmes substances que lors de la première expérience sauf en ce qui concerne l'acide vanillique qui était totalement absent. Cette différence est peut-être en relation avec le fait que les tissus de

TABLEAU I.

Composition en acides-phénols totaux du tubercule de Topinambour avant ensemencement (témoin) et au cours de la culture in vitro.

	Acide.						
	chlorogénique.	*p*-hydroxy-benzoïque.	vanillique.	gentisique.	*p*-coumarique.	caféique.	férulique.
Témoins	++	•				++	+
6 jours. O	+++	++				++	+
6 jours. L	++++	++				++	+
8 jours. O	+	++++				++	+
8 jours. L	++	++++	+			++	+
12 jours. O	+	+++	++		+	++	++
12 jours. L	+	+++	++		+	++	++
40 jours. O	+	++	+++	++	++	++	++
40 jours. L	+	++	+++	++	++	++	++

O, obscurité; L, lumière.

Les + correspondent aux quantités relatives des diverses substances par comparaison visuelle des taches.

tubercules prélevés en septembre ont un épiderme dépourvu d'anthocyane, tandis que les tissus de tubercules mûrs sont pourvus d'un épiderme très pigmenté.

Ces résultats montrent qu'au cours de la culture *in vitro* il y a un enrichissement en acides-phénols. Les tissus cultivés à la lumière et à l'obscurité ne diffèrent pas qualitativement mais seulement quantitativement. Ceci est conforme aux résultats de Racusen et Aronoff [8], et de Weinstein et coll. [14] qui ont montré que la lumière n'est pas indispensable à la formation des phénols simples. D'autre part Zucker et Ahrens [15], Zucker et Levy [16], Levy et Zucker [7] ont montré le rôle stimulant de la lumière dans la formation d'acide chlorogénique; ceci est vérifié dans notre expérience, toutefois l'effet stimulant s'atténue au cours de la culture.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) E. C. BATE-SMITH, *Chem. and Ind.*, 1954, p. 1457.
(2) R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959, 863 pages.
(3) R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2791.
(4) J. B. HARBORNE, *Biochemistry of phenolic compounds*, Academic Press, 1964, 618 pages.
(5) R. HELLER, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 949-952.
(6) A. O. KLEIN et C. W. HAGEN, *Plant Physiol.*, 36, 1961, p. 1.
(7) C. C. LEVY et M. ZUCKER, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 2418.
(8) D. W. RACUSEN et S. ARONOFF, *Arch. Biochem. Biophys.*, 51, 1954, p. 68.
(9) P. RIBÉREAU-GAYON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4108.
(10) P. RIBÉREAU-GAYON, *Ann. Physiol. vég.* (I. N. R. A.), 6, 1964, p. 119.
(11) A. SLABECKA-SZWEYKOWSKA, *Acta Soc. Bot. Polon.*, 24, 1955, p. 3-13.
(12) J. STRAUS, *Plant. Physiol.*, 34, 1959, p. 536.
(13) T. SWAIN, *Biochem. J.*, 53, 1952, p. 200.
(14) L. H. WEINSTEIN, W. TULECKE, L. G. NICKELL et H. J. LAURENCOT, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 21, 1962, p. 371.
(15) M. ZUCKER et J. F. AHRENS, *Plant Physiol.*, 33, 1958, p. 246.
(16) M. ZUCKER et C. C. LEVY, *Plant Physiol.*, 34, 1959, p. 108.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effet du complexe inhibiteur β sur la prolifération du parenchyme de tubercules de Pomme de terre cultivé* in vitro. Note (*) de M. **Ricardo Tizio** [1], présentée par M. Roger Gautheret.

Les fractions de l'inhibiteur β isolées par chromatographie du périderme de tubercules de Pomme de terre exercent divers effets sur la prolifération du parenchyme de réserve de cette espèce cultivé *in vitro* en présence de 2.4-D et de lait de coco. Les différences qu'on constate entre l'action des diverses fractions de l'inhibiteur sur l'allongement des cellules et sur la multiplication cellulaire semblent démontrer que les tests Blé ou Avoine ne donnent aucune idée du rôle physiologique qu'on a attribué à ce complexe dans les phénomènes de dormance.

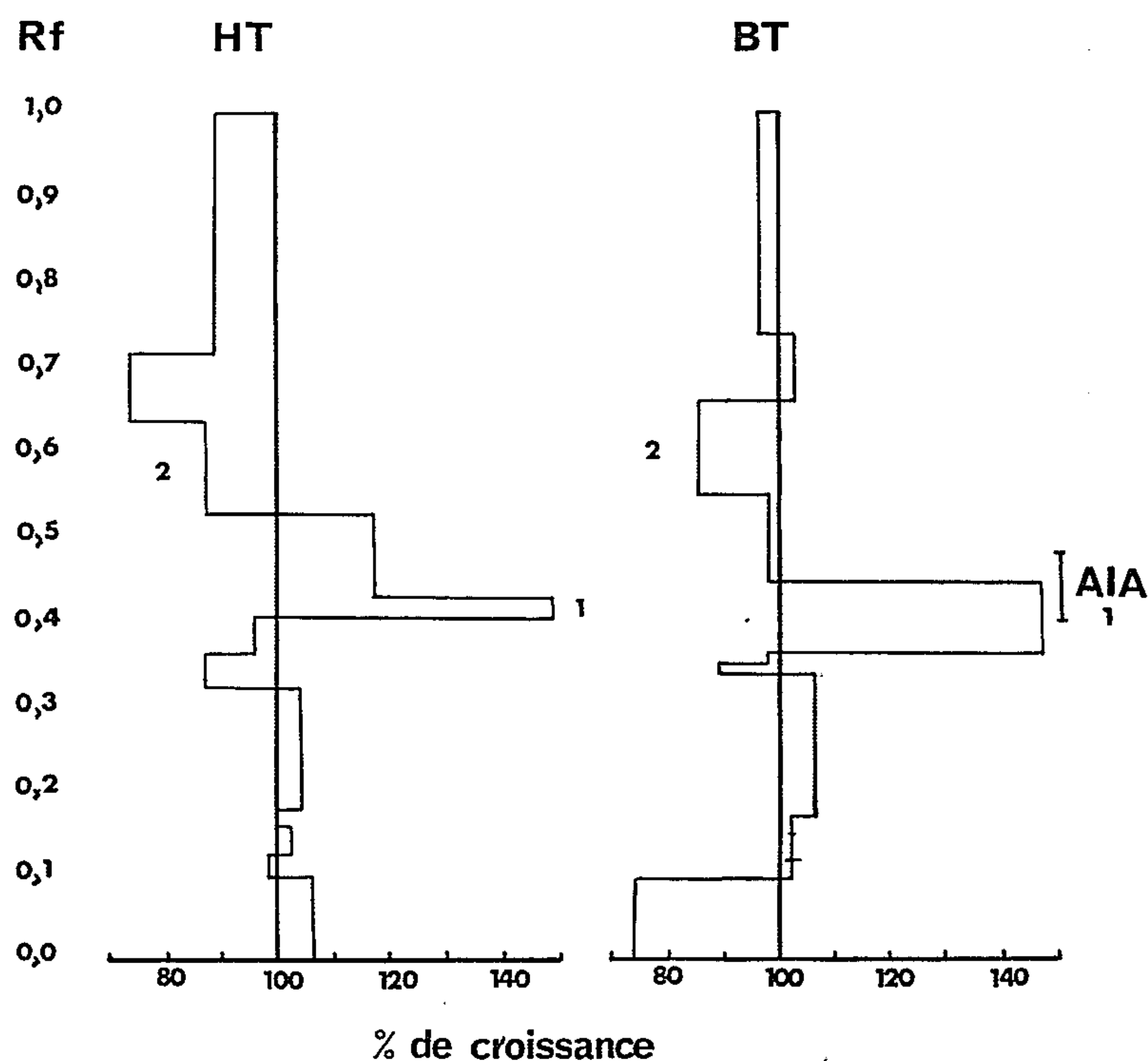
On sait que la croissance des végétaux est contrôlée par plusieurs substances de nature hormonale, notamment des auxines, des gibbérellines et des kinines. On croit aujourd'hui, que des inhibiteurs naturels jouent aussi un rôle physiologique important dans la croissance soit par action directe, soit par des phénomènes d'antagonisme avec les stimulants naturels.

On a confirmé la présence d'un complexe inhibiteur appelé β [Bennet-Clark et Kefford [2]] dans des bourgeons végétatifs et floraux [[8], [14]], des graines [6] et des tubercules [[7], [10], [18]] en état de dormance. La concentration est très forte lorsque la dormance est complète, mais devient de plus en plus faible et l'inhibiteur disparaît presque totalement à la fin de cette période [[9], [11]].

L'activité de l'inhibiteur β a été évaluée au moyen de tests d'allongement cellulaire (tests Blé ou Avoine) dont la spécificité reste douteuse [[3], [5]]. Les expériences sur le rôle physiologique que joue l'inhibiteur β dans la dormance d'organes appartenant aux mêmes espèces qui contiennent le complexe sont très rares. Buch et Smith [5] ont démontré que l'inhibiteur β isolé du périderme de tubercules dormants de Pomme de terre, n'exerce aucun effet sur la germination de ces mêmes organes. Ce fait, ainsi que les divergences d'opinions concernant la composition chimique du complexe inhibiteur [[12], [13], [14], [16], [17]] ont créé des doutes sérieux sur sa spécificité et son rôle physiologique.

Le présent travail a eu pour but d'étudier l'effet de l'inhibiteur β sur la croissance de parenchyme cultivé *in vitro*, provenant de tubercules de pommes de terre de la variété Bintje. On a utilisé le périderme de tubercules dormants de la même variété prélevés sur des plantes obtenues à partir de tubercules germés et traités à basses (4-8°C) et hautes (24-25°C) températures pendant 45 jours. 660 g de périderme de chaque type de tubercule ont été épuisés pendant 36 h selon la technique de Bonde [4], avec de l'éther sulfurique dépourvu de peroxydes. Des fractions acides purifiées furent chromatographiées sur papier Whatman n° 1 avec le

mélange alcool isopropylique-NH_3—H_2O (8 : 1 : 1). Des zones de fluorescence et d'absorption furent délimitées à la lumière ultraviolette (2 537Å). Les régions correspondant à celles ayant montré des taches étaient éluées pendant 18 h avec 10 ml d'une solution de « Tween 80 », 0,1 %. On a utilisé 1 ml de chaque éluat pour pratiquer un test Avoine (variété Pendek) (*figure*). Certains éluats manifestèrent une action inhibitrice ou stimulante sur la croissance des coléoptiles : ces produits actifs furent dilués et éprouvés sur des fragments de parenchyme de tubercules de variété Bintje (poids



Activités auxinique et inhibitrice (test Avoine) de fractions acides d'extraits de périderme de tubercules de Pomme de terre dormants issus de plantes provenant de tubercules traités à basse (4-8°C, B. T.) et haute (24-25°C, H. T.) températures. Régions de fluorescence à la lumière ultraviolette (2537 Å) : 1, céleste (AIA); 2, bleu (fraction de l'inhibiteur β).

moyen des fragments : 530-560 mg) cultivés *in vitro*. On a utilisé le milieu de White [10] additionné de glucose (4 %), de citrate ferrique (10^{-5}), gélose (0,9 %), 2.4-D (5.10^{-6}) et lait de coco (10 %).

Les résultats qui correspondent à la zone de l'inhibiteur β (tableau I) (R_f 0,54-0,75) confirment que ce complexe est formé par plusieurs substances [[12], [13], [14], [17], [18]]. D'autre part, on a constaté également que la quantité du complexe dépend de l'état physiologique des tubercules (*fig.* et tableau I). La fraction isolée au R_f 0,54-0,62 qui inhibe la croissance des coléoptiles d'Avoine, n'exerce aucune inhibition sur la néoformation des cals produits par le 2.4-D seul ou associé au lait de coco.

Au contraire, la fraction à R_f 0,62-0,73 de l'extrait de tubercules de la condition haute température, qui empêche aussi l'allongement cellulaire, exerce une action significativement stimulante. On observe le cas contraire au même R_f dans la condition basse température.

Seule la condition haute température montre une fraction inhibitrice (immédiatement au-dessus de la région attribuée à l'inhibiteur β, R_f 0,75-0,97) sur la néoformation de cals hyperhydriques et parenchymateux. Cette fraction inhibe aussi l'allongement des coléoptiles. Il faut encore signaler que la présence de ces inhibiteurs dans la condition haute température (R_f 0,75-0,97) résulte d'un arrière-effet du traitement des tubercules mères par la chaleur qui modifie l'état physiologique des tubercules fils.

TABLEAU I.

Action sur la prolifération de parenchyme de Pomme de terre cultivé in vitro, *de fractions acides d'extraits de périderme de tubercules issus de plantes cultivées à haute et basse température.*

Éluats. Tubercules mères traités à haute température. R_f.	ml.	basse température. R_f.	ml.	2.4-D 5×10^{-6}.	Lait de coco 10%.	Numéros des épreuves.	Poids moyen de fragments (% de la croissance du témoin).
0,0 -0,10	50	-	-	+	—	1	140
0,0 -0,10	50	-	-	+	+	2	144
-	-	0,0 -0,10	50	+	—	3	136
-	-	0,0 -0,10	50	+	+	4	158
0,41-0,53	100	-	-	—	—	5	99
-	-	0,36-0,45	100	—	—	6	98
0,54-0,62	50	-	-	+	—	7	129
0,54-0,62	50	-	-	+	+	8	147 (*)
-	-	0,55-0,63	50	+	—	9	126
-	-	0,55-0,63	50	+	+	10	148 (**)
0,62-0,75	50	-	-	+	—	11	148
0,62-0,75	50	-	-	+	+	12	149 (**)
-	-	0,63-0,74	50	+	—	13	144
-	-	0,63-0,74	50	+	+	14	132 (***)
0,75-0,97	50	-	-	+	—	15	111
0,75-0,97	50	-	-	+	+	16	129 (**)
-	-	0,74-0,97	50	+	—	17	127
-	-	0,74-0,97	50	+	+	18	167 (**)
-	-	-	-	+	—	19	127
-	-	-	-	+	+	20	164 (*)
-	-	-	-	—	—	21	100

(*) à (***) 25 à 75% de la surface des fragments est occupée par des mamelons de parenchyme néoformé riche en trachéides.

Les différences entre les moyennes obtenues dans les épreuves 2 et 4, 11 et 19, 14 et 20, 15 et 19, 16 et 20, 16 et 18 sont hautement significatives.

Les différences entre les moyennes obtenues dans les épreuves 1 et 19, 2 et 20, 12 et 14, 13 et 19, 15 et 17 sont significatives.

On confirme aussi que l'acide indolylacétique isolé du périderme des tubercules (à réaction Salkowsky positive) n'est pas un facteur de prolifération cellulaire du parenchyme de réserve cultivé *in vitro* [15].

Les différences d'action qu'on constate entre les diverses fractions du complexe inhibiteur sur l'allongement des cellules et la multiplication cellulaire démontrent que les tests Blé ou Avoine ne donnent aucune idée du rôle physiologique qu'on a attribué à l'inhibiteur β. A cet égard, nous croyons que l'étude de cette question doit être faite à l'aide de tests spécifiques concernant le rôle des inhibiteurs sur l'inhibition de la croissance d'organes appartenant à des espèces qui contiennent ce complexe inhibiteur.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) Boursier du Conseil National de la Recherche Scientifique et Technique, Argentine. Adresse actuelle : Facultad de Ciencias Agrarias, Mendoza, Argentine.

(2) T. Bennet-Clark et N. P. Kefford, *Nature*, 171, 1953, p. 645.
(3) J. A. Bentley, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 9, 1958, p. 47.
(4) E. K. Bonde, *Bot. Gaz.*, 115, 1954, p. 1.
(5) M. L. Buch et O. Smith, *Physiol. Plantarum*, 12, 1959, p. 706.
(6) L. Ferenczy, *Acta Univ. Szeged.*, 3, 1957, p. 7.
(7) T. Hemberg, *Ark. Bot.*, B, 33, 1946, nº 2.
(8) T. Hemberg, *Physiol. Plantarum*, 2, 1949, p. 37.
(9) T. Hemberg, *Physiol. Plantarum*, 7, 1954, p. 312.
(10) T. Hemberg, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 615.
(11) C. H. Hendershott et L. F. Bailey, *Proc. Amer. Soc. Hort. Sc.*, 65, 1955, p. 85.
(12) S. Housley et W. C. Taylor, *J. Exptl. Bot.*, 9, 1958, p. 459.
(13) E. Köwes et M. Varga, *Acta Biol. Szeged*, 4, 1958, p. 13.
(14) F. E. Lane et L. F. Bailey, *Physiol. Plantarum*, 17, 1964, p. 91.
(15) E. M. Shantz, F. C. Steward, M. S. Smith et R. L. Wain, *Ann. Bot.*, nouv. série, 19, 1955, p. 49.
(16) W. C. Taylor, *The chemistry of plant growth substances* (*Doctoral thesis*, Manchester University, Manchester, England, 1956).
(17) M. Varga, *Acta Biol. Szeged.*, 3, 1957, p. 233.
(18) M. Varga, *Acta Biol. Acad. Sc. Hung.*, 8, 1957, p. 41.
(19) P. R. White, *A handbook of plant tissue culture*, The Jacques Cattell Press, Lancaster, Pennsylvania, U. S. A., 1943.

(*Laboratoire de Biologie Végétale, P. C. B.* 1re *Section,*
Faculté des Sciences,
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Activité arginasique chez* Arum italicum *Mill., organes reproducteurs*. Note (*) de M. **Arthur Brunel** et Mme **Geneviève Brunel-Capelle**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'arginase est présente dans les organes reproducteurs d'*Arum italicum*. Elle est distribuée inégalement dans les différentes parties de l'inflorescence et les organes dont l'activité physiologique est intense (fleurs ♂, extrémité renflée du spadice) possèdent la plus forte activité arginasique.

Dans une Note précédente [1] nous avons analysé les variations de l'activité arginasique présentées au cours d'un cycle de végétation par les différentes parties de l'appareil végétatif d'*Arum italicum*. Une étude similaire a été menée sur l'inflorescence aux phases essentielles de son développement (A, B, C, D).

A. L'inflorescence entièrement achlorophyllienne est protégée par les feuilles. Au stade I (24 novembre 1964) elle est très petite (0,5 à 3 cm) [2] et une séparation des organes est alors pratiquement irréalisable. Au stade II (30 novembre 1964) elle atteint jusqu'à 5 cm et l'on peut aisément sectionner la spathe au niveau de son insertion sur l'axe. Au stade III (3 février 1965) la taille moyenne a peu varié (5 à 6 cm) mais les organes ♂ et ♀ sont suffisamment individualisés pour être prélevés séparément.

B. L'inflorescence croît activement. Aux stades retenus (19 avril 1965) elle mesure de 13 à 18 cm (stade IV) et de 17 à 27 cm (stade V); la spathe vert clair est enroulée.

C. C'est la phase de préanthèse (stade VI, 11 mai 1965) caractérisée par un dégagement de chaleur au niveau du spadice; la spathe est alors entr'ouverte.

D. Cette dernière étape du développement, marquée par les diverses transformations qui résultant de la pollinisation aboutissent à l'obtention des fruits, comporte cinq stades :

— Stade VII (15 mai 1965) : La dispersion du pollen a eu lieu.

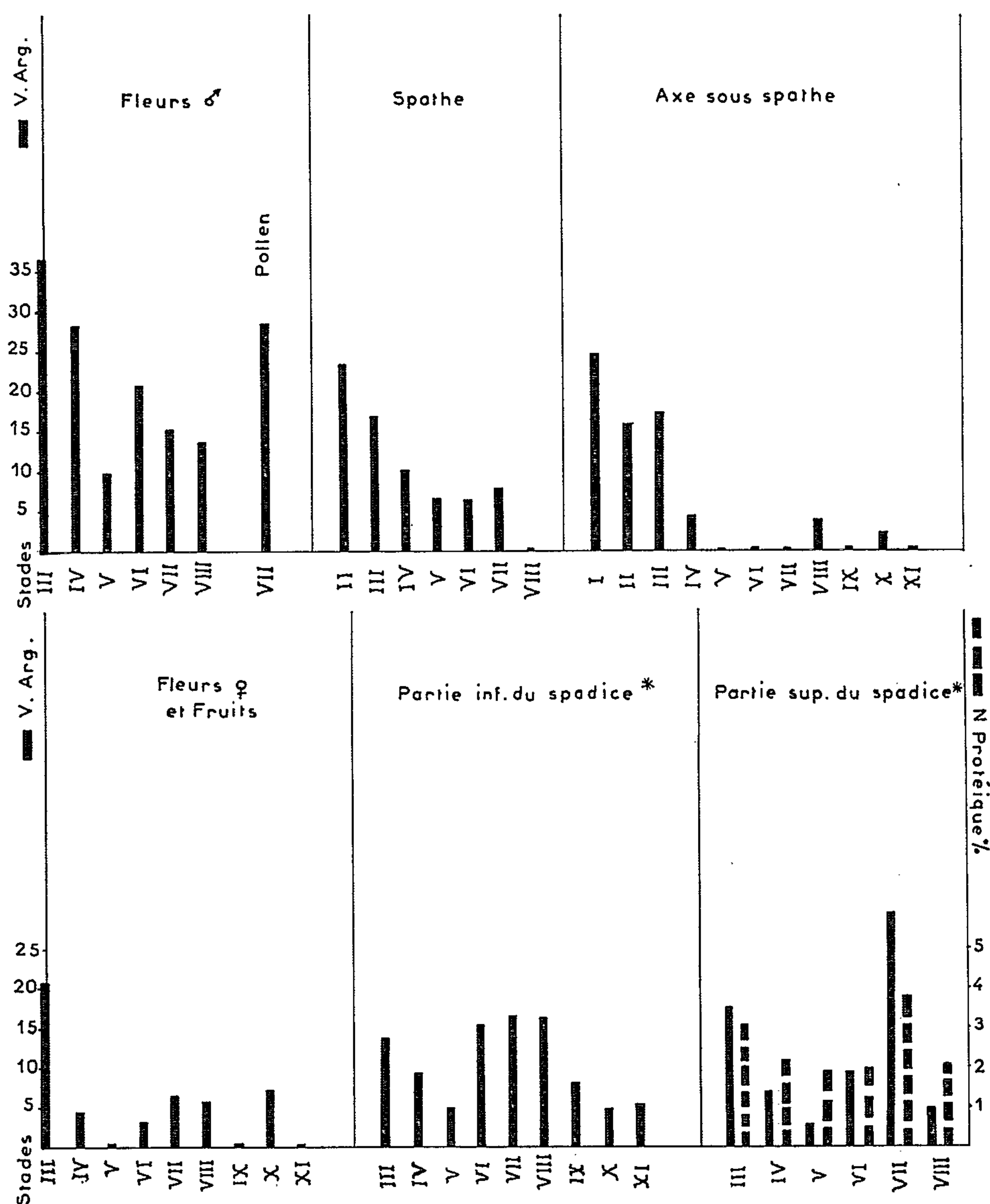
— Stade VIII (21 mai 1965) : La partie supérieure du spadice se flétrit, la spathe se fane; les fruits très jeunes sont pris dans leur entier.

— Stade IX (21 mai 1965) : La partie supérieure du spadice a complètement disparu, les fruits grossissent et se pigmentent légèrement.

— Stades X (26 mai 1965) et XI (19 juin 1965) : Le péricarpe et les graines des fruits de plus en plus chlorophylliens sont séparables.

— Stades XII (9 septembre 1965) : Les fruits rouge orangé sont mûrs.

Les variations de la valeur arginasique déterminée dans les conditions de mesure définies antérieurement ([1]) sont reportées sur les graphiques de la figure ci-après :



* La partie supérieure du spadice correspond à la partie renflée en massue; la partie inférieure comprend la portion de l'axe sur lequel s'insèrent les fleurs ♂, les fleurs ♀ puis les fruits, les fleurs stériles et ces fleurs elles-mêmes.

Certaines données ne figurent pas sur ces graphiques; il s'agit des valeurs arginasiques concernant les tout premiers stades et celles propres au péricarpe et aux graines. Elles sont indiquées dans le tableau I.

C'est au stade III ou à ceux qui le précèdent que les parties homologues de l'inflorescence possèdent la plus forte activité arginasique à l'exception,

TABLEAU I.

	Stade.				
	I.	II.	X.	XI.	XII.
Inflorescence entière	19,7	–	–	–	–
{ Partie protégée par la spathe + spathe	18,2	–	–	–	–
{ Axe sous spathe	24,5	–	–	–	–
{ Partie protégée par la spathe	–	19,9	–	–	–
{ Spathe	–	23,4	–	–	–
{ Axe sous spathe	–	15,8	–	–	–
Fruits { Péricarpe	–	–	6,8	2,4	Traces
Fruits { Graines	–	–	2,6	0	0

toutefois, de la partie inférieure et surtout de la partie supérieure du spadice. C'est également à ce stade qu'on observe la valeur arginasique maximale : présentée par les fleurs ♂ (36,5), elle surpasse celles des fleurs ♀ (20,7) et des organes végétatifs les plus actifs (limbes).

Aux stades ultérieurs les faits sont différents :

— La spathe voit son activité rester sensiblement constante puis disparaître avec sa fanaison (stade VIII); l'axe sous spathe continue à présenter des valeurs faibles ou négligeables.

— Les fleurs et les différentes parties du spadice accusent, au contraire, au moment du dégagement de chaleur (stade VI) une recrudescence d'activité :

Considérable pour les fleurs ♂ (augmentation de plus de 100 % par rapport au stade V), *elle est de courte durée.* On observe alors une diminution d'activité qui peut avoir pour origine la dispersion du pollen (V. Arg. : 28,3); néanmoins, au dernier stade de prélèvement (stade VIII) la valeur arginasique est toujours notable : les étamines ne sont pas encore vidées de leur contenu.

Toute aussi évidente pour les fleurs ♀ elle se poursuit pendant la fécondation. Par la suite, les très jeunes fruits à graines non séparables (stade IX) ne manifestent plus d'activité.

Enfin, elle est particulièrement marquée et sensiblement de même importance pour les parties inférieure et supérieure du spadice (augmentation de l'ordre de 200 % entre les stades V et VI). Mais, alors que la valeur arginasique de la partie inférieure se maintient relativement constante pendant la période qui s'étend de la pollinisation au début du développement du fruit, l'exaltation des propriétés arginasiques de la partie supérieure s'accuse encore du stade VI au stade VII. A cette époque, l'activité respiratoire du spadice est intense; on sait qu'elle intéresse, en premier, les glucides du tissu cortical, la consommation des protéines n'intervenant que plus tard [(3), (4)]. Or, il faut noter que les variations de l'azote protéique s'effectuent parallèlement à celles de l'activité arginasique et, qu'en conséquence, la valeur arginasique atteint un maximum au moment où la teneur en azote protéique est elle-même la plus élevée.

Au cours du développement du fruit l'enzyme se localise principalement dans le péricarpe (*voir* tableau I); elle n'est plus décelable dans les fruits mûrs.

En conclusion, comme pour les organes végétatifs, on est amené à constater la présence de l'arginase dans les tissus jeunes quels qu'ils soient et sa localisation préférentielle dans certains organes : fleurs ♂ et ♀. Les faits les plus intéressants à rappeler sont : l'entraînement par le pollen d'un certain « contingent arginasique », l'accroissement momentané de la valeur arginasique à la fécondation, la disparition de l'activité qui accompagne la formation de la graine et son augmentation au moment du dégagement de chaleur par le spadice.

Il apparaît, enfin, que les propriétés arginasiques d'*Arum italicum* sont particulièrement marquées, aussi bien pour les organes végétatifs que reproducteurs à une même époque du développement, c'est-à-dire au printemps avant la reprise de la végétation.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) G. Brunel-Capelle et A. Brunel, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2720.

(2) Les dimensions de l'inflorescence sont prises de l'extrémité supérieure à la base de la spathe.

(3) A. W. H. Van Herk, *Rec. Trav. bot. neerl.*, 34, 1937, p. 69; *Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch.*, 40, 1937, p. 607 et 709.

(4) B. J. D. Meuse in *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Ruhland éd., Springer Verlag, Berlin, XII/I, 1960, p. 232.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'arginine libre et de l'activité arginasique dans les plantules privées de cotylédons et dans les racines isolées de* Pisum sativum *L.* Note (*) de Mlle **Gabrielle Goas**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'arginase a été mise en évidence dans les différents organes des plantules de Pois privées de leurs cotylédons et dans les racines isolées. L'activité arginasique est moins importante dans les racines isolées que dans les racines encore en continuité avec la tige; son évolution a été suivie pendant les premiers stades de développement.

Le dosage des acides aminés de germinations de 24 h de *Pisum sativum* (variété Serpette Guilloteaux), cultivées aseptiquement sur eau distillée, montre la présence de grandes quantités d'arginine libre. Ce composé est abondant dans les cotylédons ainsi que dans la radicule où il représente 17 % de la fraction aminée totale; dans l'ensemble « épicotyle + gemmule » il n'existe, par contre, qu'en très faible quantité (1).

Ces données m'ont amenée à rechercher l'arginase dans les différents organes de ces germinations. Le protocole expérimental retenu est celui de Van Slyke et Archibald modifié par Guitton (2). L'activité enzymatique est évaluée d'une part en *valeur arginasique* qui représente le nombre d'unités arginasiques contenues dans 1 g de matière sèche, d'autre part en *unités enzymatiques pour les organes de* 100 *plantules.* L'unité arginasique correspond à la quantité d'enzyme qui, en 1 h, à la température de 43°, à pH 9,5, transforme 1 μmole d'arginine : la concentration en substrat étant de 0,285 M.

Les résultats sont réunis dans le tableau I.

Tableau I.

Arginine libre et activité arginasique des germinations de 24 h.

	Cotylédons.	Radicules.	Épicotyle + Gemmules.
Arginine en micromoles pour 100 mg de matériel sec	1,4	7,6	0,2
Arginine en micromoles pour les organes de 100 plantules	269,5	9,7	0,1
Valeur arginasique	traces	128,5	93,6
Unités arginasiques pour les organes de 100 plantules	traces	16,7	8,0

L'arginase est présente dans les différents organes de la plantule. Son activité est très faible dans les cotylédons; elle est nettement supérieure dans l'ensemble « épicotyle + gemmule » et atteint la valeur, de loin, la plus élevée dans la radicule.

Il m'a paru intéressant d'étudier l'évolution de l'arginase parallèlement à celle de son substrat dans les organes en croissance. Pour arrêter toute

migration de l'acide aminé des réserves cotylédonaires vers l'axe des plantules, l'ablation des cotylédons est réalisée sur les germinations de 24 h. Les plantules ainsi privées de réserves sont alors cultivées à l'obscurité, d'une part sur le milieu de Torrey qui contient de l'azote nitrique, d'autre part sur ce même milieu modifié par substitution d'urée aux nitrates. Les résultats obtenus après 7 et 14 jours de culture, en présence de ces deux sources d'azote, sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Arginine libre et activité arginasique des plantules privées de leurs cotylédons.

		Après 7 jours de culture.		Après 14 jours de culture.	
		Nitrates.	Urée.	Nitrates.	Urée.
Arginine en micromoles pour 100 mg de matériel sec.	Tiges	1,7	1,4	1,8	0,7
	Racines	0,1	0,9	traces	0,3
Arginine en micromoles pour 100 organes ou plantules.	Tiges........	5,3	4,1	7,9	4,8
	Racines	0,3	3,6	traces	1,9
	Plantules.....	5,6	7,7	7,9	6,7
Valeur arginasique.	Tiges	84,3	83,6	80,7	63,6
	Racines	119,3	112,1	67,8	55,7
Unités arginasiques pour 100 organes ou plantules.	Tiges	25,8	24,2	38,5	35,1
	Racines	41,8	48,3	38,9	42,1
	Plantules.....	67,6	72,5	77,4	77,2

Contrairement aux observations faites pour les germinations de 24 h, après 7 et 14 jours de culture, l'arginine libre est plus abondante dans les tiges que dans les racines, quel que soit le milieu nutritif. Au cours de la croissance elle diminue progressivement dans le système radiculaire tandis qu'elle augmente dans les organes aériens.

Pendant la première semaine la valeur arginasique varie peu; elle reste nettement plus élevée au niveau des racines que des tiges. Par contre, durant la seconde semaine, elle diminue de façon importante dans les racines et, en fin d'expérimentation, elle est plus grande dans les organes aériens.

L'influence de la nature de la source azotée ne se manifeste qu'après 14 jours de culture : sur urée les valeurs enzymatiques sont plus faibles que sur nitrates. Toutefois, l'expression de l'activité en unités arginasiques pour 100 organes donne des résultats sensiblement identiques pour les deux lots de plantules. Mais il faut souligner que la croissance évaluée en poids sec est meilleure en présence d'azote uréique que d'azote nitrique.

La mise en évidence d'une activité arginasique relativement élevée dans les jeunes racines et la diminution progressive de la quantité d'arginine libre présente dans ces organes conduit à penser que l'utilisation de cet

acide aminé pourrait se faire *in situ* par voie enzymatique. Cependant, l'enrichissement simultané des organes aériens en arginine permet aussi d'envisager la possibilité d'un transport de la racine vers la tige.

On peut alors se demander comment se comporteraient ces racines lorsqu'elles sont isolées des autres organes de la plantule. Des racines, prélevées sur des germinations de 24 h par une section pratiquée sous l'insertion des cotylédons sont placées pendant 7 et 14 jours dans les milieux nutritifs retenus pour les plantules. Les résultats obtenus figurent dans le tableau III.

TABLEAU III.

Arginine libre et activité arginasique des racines isolées.

	Après 7 jours de culture.		Après 14 jours de culture.	
	Nitrates.	Urée.	Nitrates.	Urée.
Arginine en micromoles pour 100 mg de matériel sec.....	0,7	1,0	0,5	0,4
Arginine en micromoles pour 100 racines	4,6	6,7	4,9	3,1
Valeurs arginasiques	70,7	22,8	30,7	17,1
Unités arginasiques pour 100 racines..................	46,3	14,3	29,0	14,8

L'examen de ce tableau montre que, dans les racines isolées, la valeur arginasique diminue brusquement dès la première semaine de culture et plus rapidement sur urée que sur nitrates. Cette chute de l'activité enzymatique se poursuit pendant la seconde semaine.

Quel que soit le milieu de culture, la valeur arginasique est toujours plus faible dans les racines isolées que dans celles des plantules. L'arginine demeure par contre plus abondante dans les premières; ceci pourrait s'expliquer par leur activité arginasique moins élevée ou par l'impossibilité de migrations vers les organes aériens.

La présence d'une activité arginasique moins grande dans les racines isolées que dans les racines maintenues en relation avec les tiges, n'est pas un fait isolé, il en est de même pour l'activité de l'allantoïnase et pour celle de l'uréase ([1]).

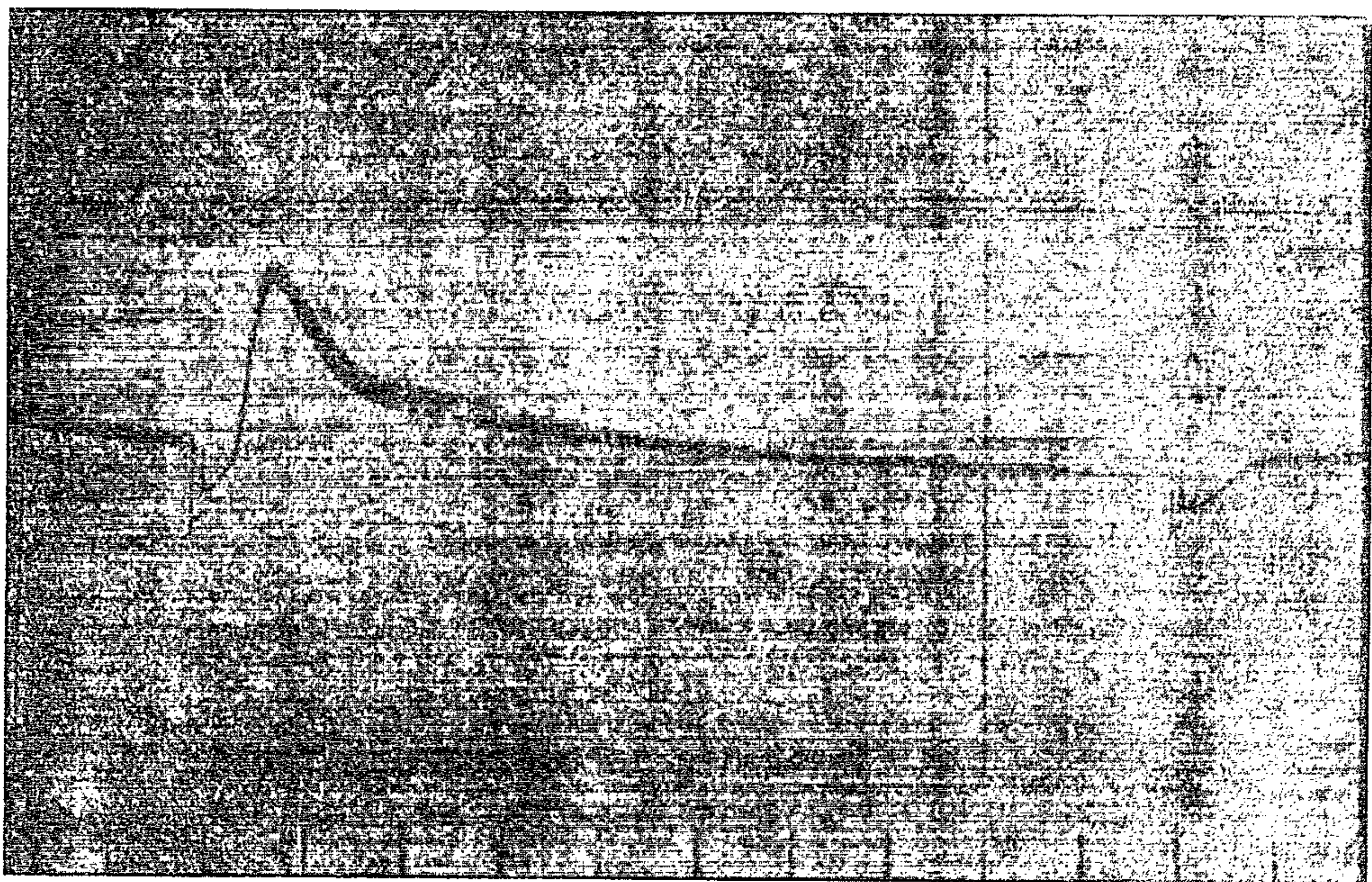
(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) G. GOAS, *Thèse doc. ès sc. nat.*, Rennes, 1965.
([2]) Y. GUITTON, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1157.

*(Faculté des Sciences,
2, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Potentiels d'action de l'Algue* Acetabularia mediterranea. Note (*) de M. **Pierre Carricaburu**, présentée par M. Léon Binet.

Il est bien connu que les Algues de la famille des Characées sont capables, convenablement excitées par un courant électrique, de conduire des potentiels d'action. Cette propagation suit les lois de la conduction nerveuse, à cela près que la vitesse de propagation est beaucoup plus lente et que la forme du potentiel d'action est différente dans l'Algue et dans le nerf ([1]).



Potentiel d'action de l'Algue *Acetabularia mediterranea*. En abscisse, le temps en secondes.

Les Characées forment un groupe à part dans l'embranchement des Algues, certains systématiciens allant même jusqu'à en faire un sous-embranchement séparé. Nous nous sommes proposé de rechercher si une véritable Algue verte était capable de conduire des potentiels d'action, et à cet effet nous nous sommes adressé à *Acetabularia mediterranea*, très commune sur les côtes algériennes. On sait que cette Algue est constituée par un axe dressé sur un support, en général un galet, surmonté d'une *ombrelle*, qui est l'organe de la reproduction. L'axe, d'environ 3 à 5 cm de longueur et 0,5 mm de diamètre est non seulement siphoné, mais de plus, jusqu'au moment de la fructification, uninuclé. C'est la considération de cette structure qui nous a conduit à tenter l'expérience.

Dispositif expérimental. — L'Algue est placée horizontalement dans une cuve de « plexiglas » pleine d'eau de mer. Elle est portée par de petits supports isolants. Une électrode de platine est mise en contact avec l'ombrelle. Une électrode excitatrice de platine est posée sur l'axe à 1 ou 2 mm de l'ombrelle. Une troisième électrode posée à quelque distance sur l'axe, dérive les potentiels d'action. Le courant excitateur, produit par un excitateur électronique, est appliqué entre les deux premières électrodes. Le potentiel d'action, recueilli entre la première et la troisième électrode, est appliqué à un étage d'entrée à haute impédance suivi d'un amplificateur à transistors et enregistré au moyen d'un oscillographe électromagnétique. On obtient ainsi un potentiel d'action monophasique, puisque la première électrode est posée sur une partie non excitable de l'Algue.

Résultats. — La première constatation que nous avons faite, est que tous les individus ne sont pas excitables. Cela est dû, pensons-nous, au fait que, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, la structure de l'Algue varie selon la période. Les individus excitables sont probablement les individus uninucléés, ou du moins de structure syncytiale. Les individus excitables ne répondent pas immédiatement au courant excitateur. Les premières impulsions sont inefficaces, mais au bout d'une dizaine ou d'une vingtaine d'excitations, apparaît le potentiel d'action. La figure est un enregistrement de ce potentiel.

On remarque tout d'abord une brusque déflexion vers les tensions positives correspondant à la tension excitatrice. Puis une montée d'allure gaussienne suivie d'une descente plus lente, l'ensemble constituant un *spike* semblable à celui du nerf. Ce *spike* est suivi d'un long post-potentiel. L'ensemble du potentiel d'action est une onde de négativation de l'Algue, tout comme celui du nerf, et contrairement à celui des nerfs artificiels qui est une onde de positivation. On notera d'autre part la durée du phénomène; le *spike* dure environ une seconde, le post-potentiel une dizaine de secondes. Cette durée, analogue à celle du potentiel d'action des Characées, est beaucoup plus longue que celle des phénomènes nerveux et rend aisée son étude. On notera enfin la différence de forme entre les potentiels d'action des Characées et d'*Acetabularia*. Le potentiel d'action des Characées, en effet, est constitué d'un *spike* suivi d'un post-potentiel gaussien dont l'amplitude peut dépasser celle du *spike*.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) W. J. V. OSTERHOUT, *Physiological Reviews*, 16, 1936, p. 216-237.

(*Laboratoire de Biophysique,*
10, *rue Michelet, Faculté de médecine d'Alger.*)

PHYTOPATHOLOGIE. — *Découverte du stade ascosporé de l'*Oidium evonymi-japonici. Note (*) de M. **Georges Viennot-Bourgin** [1], présentée par M. Roger Heim.

Le fusain du Japon (*Evonymus japonicus* L.), introduit en Europe en 1804, porte très fréquemment les marques d'un oïdium parasite des feuilles et des extrémités des jeunes rameaux.

Cet oïdium a été tout d'abord considéré par Arcangeli (1900) [2] comme une « forme » *evonymi-japonici* de l'*Oidium leucoconium* Desmaz. qui est le stade imparfait du « blanc » du Rosier : *Sphærotheca pannosa* (Wallr.) Lév. Défini ensuite comme une espèce particulière sous le nom d'*Oidium evonymi-japonici* (Arc.) Sacc., il a fait l'objet, tant au Japon dont il est originaire, que dans la plupart des pays d'Europe, de très nombreuses observations en vue de découvrir et de définir un stade ascosporé auquel il puisse être génétiquement rattaché. En se basant sur la conformation de l'appareil conidien, mais sans avoir pu constater la présence d'ascocarpes, Hara (1921 et 1923) [[3], [4]] a envisagé successivement de rapporter cet oïdium à un *Microsphæra*, puis à un *Uncinula*. C'est de ce dernier genre que Homma (1937) [5] estime devoir le rapprocher.

En dehors du Japon où il est commun, ce champignon fut trouvé par Magnus en 1897 à San-Francisco, puis aux environs de Florence en 1899; en 1903 on l'observe en Istrie puis en Grande-Bretagne. En France Hariot [6] le constate en 1904 d'abord à Avignon, puis à Alençon, Vernon et aux environs de Paris. Depuis cette époque il s'est répandu progressivement dans l'Europe entière.

Les très nombreux essais de transmission expérimentale réalisés par Salmon (1905) [7] ont montré l'étroite spécialisation parasitaire de cet oïdium, qui ne se développe que sur l'*Evonymus japonicus* et ses différentes variétés ornementales, de même que sur l'*Evonymus radicans* Miq. D'autres espèces, et en particulier l'*Evonymus europæus* L., sont totalement réfractaires. Ces résultats sont d'autant plus intéressants que, précisément, sur le fusain d'Europe ainsi que sur *E. latifolius* Mill. et *E. verrucosus* Scop., existe un autre oïdium : *Microsphæra evonymi* (D. C.) Sacc. Cette espèce est bien distincte de l'oïdium du fusain de Japon par la nature et la densité du feutrage conidifère et par le fait qu'elle produit des ascocarpes chaque année et en abondance. Il convient enfin de noter qu'aux États-Unis on a décrit le *Microsphæra alni* (Wallr.) Wint. sur l'*Evonymus atropurpureus* Jacq.

Au cours du mois de juillet 1965, d'abord aux environs de Rijeka (côte adriatique yougoslave), puis en septembre près de Vernet-les-Bains (Pyrénées-Orientales) des prélèvements de feuilles de fusain du Japon effectués par nous-mêmes et par B. Poiret ont révélé la présence d'un

stade périthèce jusqu'alors inconnu. Les conceptacles, superficiels ou faiblement immergés dans le stroma mycélien, sont d'abord jaune vif puis brun obscur. Ils sont ornés de fulcres nombreux et grêles, hyalins, faiblement et irrégulièrement rameux-dichotomes à leur extrémité. Cette structure permet de considérer que l'*Oidium* du fusain du Japon appartient à la section *Trichocladia* du genre *Microsphæra*.

Une étude comparative précise réalisée entre le *Microsphæra* du fusain du Japon, celui du fusain d'Europe et le *M. alni* nous a permis de mettre en évidence des caractères distinctifs multiples :

	Microsphæra.		
	sur *E. europæus.*	sur *E. japonicus.*	*Microsphæra alni.*
Aspect du feutrage mycélien	Diffus, aranéeux	Compact, crustacé,	Aranéeux
Dimensions des conidies (μ)	30-40 × 12-16	21-36 × 7-13	28-45 × 15-36
Mode de formation des conidies	En chaîne	Solitaires ou en courtes chaînes	Solitaires
Forme des ascocarpes	Globuleux, base aplatie	Globuleux	Globuleux-déprimé
Dimensions des ascocarpes (μ)	90-110	100-144	80-130
Longueur des fulcres (μ)	300-700	250-430	80-150
Cloisonnement des fulcres	Sans cloisons	1 à 3 cloisons transversales	Sans cloison
Dimensions des ascopores (μ)	18-24 × 12-14	19-27 × 12-16	14-26 × 8-15

En alliant l'étroite spécialisation parasitaire établie par Salmon (*loc. cit.*) aux différences morphologiques ainsi formulées, nous devons admettre que l'*Oidium* du fusain du Japon, tant au stade conidien qu'au stade périthèce, se sépare nettement du *Microsphæra evonymi* vivant aux dépens du fusain d'Europe.

Il s'agit d'une espèce nouvelle pour la Science. Nous proposons de la désigner : *Microsphæra evonymi-japonici nov. sp.*

(*) Séance du 3 novembre 1965.
(1) Avec la collaboration technique de M. Bertrand Poiret.

(2) G. L. Arcangeli, *Proc. Verb. Toscana Sc. nat.*, 3e série, 12, 1900.
(3) K. Hara, *Parasitic fungi in Shizuoka* (*Agr. Rapt.*, Shizuoka, 1921, p. 270-272).
(4) K. Hara, *Dendropathology*, 1923, p. 4-31.
(5) P. Hariot, in Salmon (1905).
(6) Y. Homa, *Erysiphaceæ of Japan*, Sapporo, 1937.
(7) E. S. Salmon, *Ann. Mycol.*, 3, 1905.

(*Laboratoire de Pathologie végétale de l'Institut national agronomique, 16, rue Claude-Bernard, Paris, 5e.*)

PARASITOLOGIE. — *Évolution larvaire d'*Angiostrongylus vasorum (Baillet, 1866) *dans l'organisme d'Arionidés.* Note (*) de M. **Jean Guilhon** [1], présentée par M. Clément Bressou.

L'évolution larvaire d'*Angiostrongylus vasorum* (Baillet, 1866) s'effectue dans l'organisme des limaces : *Arion rufus* et *Arion ater* suivant les lois de Maupas, en 17 jours environ à la température de 18-23°; la larve L_3 infestante est caractérisée par la présence de deux baguettes chitineuses disposées parallèlement à la partie antérieure de l'œsophage.

Dans une Note antérieure [2] nous avons fait connaître qu'*Angiostrongylus vasorum*, Nématode parasite de l'appareil vasculaire du Chien devait pour assurer son évolution larvaire passer obligatoirement dans l'organisme de limaces du genre *Arion.* Cette notion a pu être acquise en faisant ingérer à des chiens sains à Alfort, des limaces présumées infestées qui furent prélevées dans une propriété située dans les Basses-Pyrénées à proximité d'un chenil de teckels, dans lequel sévissait à l'état enzootique l'angiostrongylose canine depuis plusieurs années.

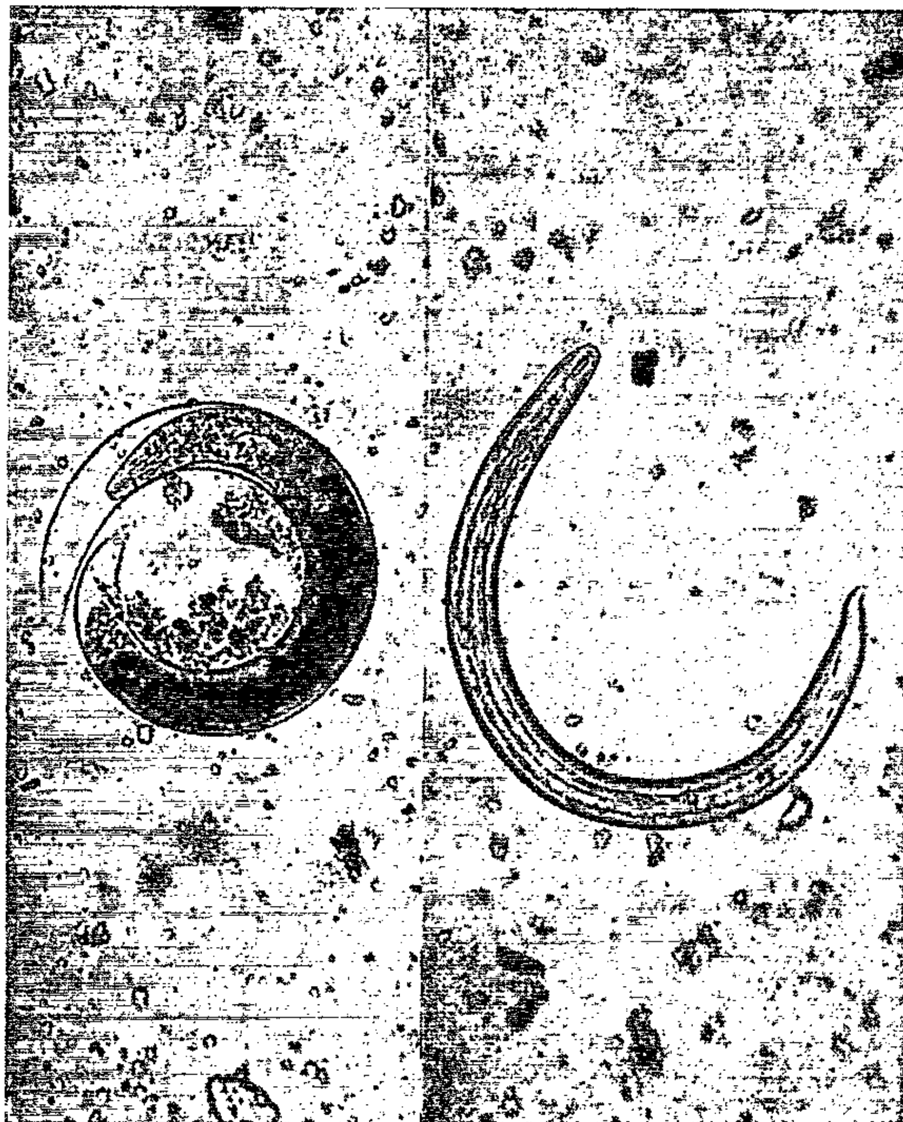
Afin d'étudier l'évolution larvaire d'*Angiostrongylus vasorum* dans l'organisme de limaces identiques à celles trouvées (*Arion rufus* et *Arion ater*) aux abords du chenil infesté, nous en avons recueillies ou fait prélever dans diverses régions de France (forêt de Sénart, environs de Rennes, Haute-Vienne). Dès leur arrivée au laboratoire aux mois d'avril et de mai 1963, elles étaient introduites dans un terrarium constitué d'une cage en bois finement grillagée, sur une face contenant du terreau, des fragments d'écorce et de briques plates. Ce biotope artificiel était maintenu constamment humide par pulvérisations aqueuses quotidiennes et dans une demi-obscurité. Les limaces qui ont pu vivre ainsi plusieurs mois (avril-mai à octobre-novembre) recevaient journellement des feuilles de laitue et des rondelles de carotte. La température ambiante artificielle (chauffage central), puis naturelle s'est maintenue entre 18-23°.

120 limaces entretenues dans les conditions indiquées furent infestées avec des larves L_1 provenant des fèces d'une chienne contaminée expérimentalement en 1961. Les suspensions aqueuses des larves L_1 étaient préparées à chaque fois qu'il était nécessaire pour qu'elles puissent être utilisées dans la journée à des concentrations connues de 20 à 100 larves par goutte. Avec les larves L_1 fraîches, en suspension plus ou moins concentrées, les limaces furent infestées de trois façons différentes : infestation libre, infestation par ingestion contrôlée, infestation par contact avec dépôt d'une goutte de suspension de larves sur la face inférieure de la masse pédieuse.

Les limaces infestées librement ont servi à la contamination expérimentale de chiens sains; les autres dont on connaissait avec précision

le jour de la contamination, furent disséquées et examinées en sections minces, au microscope, pour suivre journellement l'évolution des larves d'*Angiostrongylus vasorum.*

Dans ces conditions expérimentales les observations suivantes ont pu être faites dans l'organisme des limaces infestées. Les larves L_1 grandissent assez rapidement et passent de 300 μ à environ 500 μ durant les premiers jours de leur existence. Leur examen dans les muscles du mollusque devient alors plus difficile, elles sont peu mobiles ou immobiles,



Larve L_2 contractée à l'intérieur du fourreau constitué par la première peau de mue. Larve L_3 libérée de ses deux peaux de mue et présentant un appareil chitineux vestibulaire post-buccal.

enroulées et leurs cellules intestinales se chargent de matières de réserves, mais elles restent encore relativement translucides. Le 7ᵉ jour, elles sont toujours immobiles et des modifications de structure annoncent la première mue. Le 10ᵉ jour les larves enkystées dans une réaction tissulaire de la limace se déplacent d'avant en arrière dans leur première peau de mue; le 11ᵉ jour l'orifice anal est nettement visible ainsi que l'enveloppe limitante, surtout aux deux extrémités; le 15ᵉ jour on observe deux fourreaux et à l'extrémité antérieure de la larve apparaissent deux petites masses foncées, d'apparence triangulaire terminant en avant deux minces baguettes chitineuses disposées parallèlement et longitudinalement, en arrière de l'orifice buccal.

Le 16ᵉ jour la larve plus trapue, mobile à l'intérieur de ses deux peaux de mue, présente un appareil céphalique plus développé et l'œsophage

apparaît nettement bulbeux dans son tiers antérieur. Le 17e jour l'organe chitineux ne paraît plus se modifier alors que la larve à extrémité caudale légèrement ondulée est plus claire, plus mobile et se désenkyste assez facilement par ses propres mouvements, durant son extraction du tissu musculaire de son hôte.

La larve L_3 ($560 \times 33\ \mu$) peut vivre au moins six mois dans le corps des limaces et vraisemblablement autant qu'elles.

Il apparaît donc d'après ces premières observations que l'évolution larvaire d'*Angiostrongylus vasorum* exige au moins 17 jours à 18-23° et s'effectue suivant les lois de Maupas : trois stades larvaires : L_1, L_2, L_3, séparés par deux mues.

La morphologie caractéristique et les dimensions de la larve L_3 qui ne varient plus, ultérieurement, dans le corps de la limace ne garantissent cependant pas l'aptitude, au moins dans l'immédiat, à évoluer sûrement dans l'hôte définitif. En effet les larves L_3 ne paraissent infestantes que 3 ou 4 jours après avoir atteint leur complet développement. Au contraire lorsqu'elles ont plusieurs semaines et *a fortiori* plusieurs mois elles semblent permettre une évolution plus courte (60 à 42 jours) d'*Angiostrongylus vasorum* dans l'organisme du chien.

En résumé dans les conditions expérimentales indiquées, aux températures de 18 à 23°, nous avons obtenu, pour la première fois au laboratoire, l'évolution larvaire d'*Angiostrongylus vasorum* (Baillet, 1866) ([3]) dans l'organisme de deux espèces de limaces : *Arion rufus* et *Arion ater*, relativement fréquentes en France.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) Avec le concours technique de Mlle R. Barnabé.

([2]) J. Guilhon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2252.

([3]) C. Baillet, *Nouveau dictionnaire pratique de Médecine, de Chirurgie et d'Hygiène vétérinaires*, 8, 1866, p. 587.

(*Laboratoire de Parasitologie de l'École Nationale Vétérinaire, Alfort, Val de Marne.*)

PHYSIOLOGIE. — *Physiologie de la formation de la coquille de l'œuf de Poule et ventilation pulmonaire.* Note (*) de MM. **Pierre Mongin** et **Louis Lacassagne**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La formation de la coquille modifie l'équilibre acidobasique du sang et entraîne une alcalose respiratoire compensatrice provenant, pour partie, d'une modification de la ventilation pulmonaire.

Nous avons récemment montré (1) que l'équilibre acidobasique du sang de la poule est perturbé durant la formation de la coquille : les ions carbonates déposés dans l'utérus se forment au détriment des ions bicarbonates du sang et provoquent une acidose métabolique partiellement compensée par une baisse de la p-CO_2 sanguine.

Nous avons pensé que, la pression partielle de gaz carbonique étant régulée au niveau des poumons, la ventilation pulmonaire se trouvait modifiée au moment de la formation de la coquille.

Afin de vérifier cette hypothèse, après avoir constaté sur un animal l'existence d'un coefficient de corrélation de + 0,94 entre débit ventilatoire et fréquence respiratoire, nous avons enregistré le rythme respiratoire chez la Poule en fonction de la formation de la coquille.

Les résultats ont été relevés sur cinq poules Rhode Island × Wyandotte maintenues dans des cellules conditionnées à température et hygrométrie constantes (température : 20 ± 1°C; hygrométrie relative : 55 ± 5 %) et acclimatées à ces conditions durant les deux mois précédant le début des mesures. Le programme d'éclairement comprenait 14 h de lumière et 10 h d'obscurité par nycthémère.

L'enregistrement du rythme respiratoire a été effectué au moyen d'un thermocouple cuivre-constantan relié à un enregistreur galvanométrique. Le thermocouple était placé à demeure à la sortie de la narine gauche et fixé de manière que la poule soit relativement libre dans ses mouvements. L'heure de ponte était enregistrée automatiquement.

Afin que chaque animal constitue son propre témoin nous avons mesuré chez une même poule le rythme respiratoire durant une nuit où s'effectuait la calcification de la coquille du dernier œuf de la série et durant la nuit de pause suivante.

Dans le but de normaliser les résultats toutes les mesures furent effectuées à intervalles réguliers, par périodes de 5 mn, durant les sept dernières heures de la nuit, en période de sommeil profond.

Sauf pour une poule (n° 3), la période d'observation ainsi définie correspondait soit à une phase de calcification active de la coquille, soit à une période de repos de l'utérus et n'a pas présenté d'évolution sensible du rythme respiratoire.

Pour la poule n° 3 au contraire, nous avons enregistré une augmentation très marquée de la fréquence respiratoire au cours de la nuit. Cette augmentation, située entre 14 et 16 h après l'oviposition précédente, coïncidait avec le début de calcification de la coquille : le temps de formation de cet œuf fut de 27 h. Ce résultat vient à l'appui des conclusions du tableau I.

TABLEAU I.

Fréquence respiratoire par minute durant la formation de la coquille et fréquence respiratoire en l'absence de calcification en période de sommeil profond.

Poule n°	Période de formation de coquille.		Période sans formation de coquille.	
1	(6) (*)	10,5 ± 0,4 (**)	(4)	7,7 ± 0,1
2	(10)	10,7 ± 0,2	(14)	7,2 ± 0,2
3	(7)	11,3 ± 0,3	(7)	6,4 ± 0,1
4	(11)	13,2 ± 0,4	(13)	7,7 ± 0,1
5	(24)	13,5 ± 0,2	(23)	7,3 ± 0,1
Moyennes		11,8 ± 0,6		7,2 ± 0,2

(*) Nombre de mesures effectuées durant la période.

(**) Moyenne $\pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$.

Pour chaque poule la différence entre les deux valeurs est significative $P < 0,1\ \%$ (test de t).

Ce tableau donne le rythme respiratoire moyen pour chaque poule en présence et en l'absence de calcification. Chaque nombre constitue la moyenne des mesures effectuées tout au long de la même nuit. Le nombre de périodes d'enregistrement est indiqué entre parenthèses.

A titre de comparaison nous donnons au tableau II les fréquences respiratoires observées sur cinq coqs dans des conditions identiques,

Pour l'ensemble des poules nous constatons que la veille d'une pause, en l'absence de coquille en formation, la fréquence respiratoire moyenne se situe à un niveau de 38 % inférieur à celui atteint lors de la calcification d'une coquille, niveau identique à celui observé chez les coqs.

TABLEAU II.

Fréquence respiratoire par minute chez le Coq en période de sommeil profond.

Coq n°	Fréquence respiratoire	
1	(9) (*)	7,7 ± 0,1 (**)
2	(5)	6,3 ± 0,2
3	(10)	7,0 ± 0,1
4	(7)	7,4 ± 0,3
5	(6)	7,3 ± 0,1
Moyenne		7,2 ± 0,2

(*) et (**) *Voir* tableau I.

La formation de la coquille, en modifiant l'équilibre acidobasique du sang, entraîne donc une alcalose respiratoire compensatrice provenant pour partie d'une modification de la ventilation pulmonaire.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3093.

(*Centre National de Recherches zootechniques, Département élevage, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Poursuite de la gestation chez la Ratte hypophysectomisée recevant de l'hormone lutéinisante. Réflexions sur les mécanismes successifs assurant le maintien fonctionnel du corps jaune gestatif.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Alloiteau** et Mlle **Jacqueline Bouhours**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hormone lutéinisante maintient la gestation après hypophysectomie au 9e jour. L'importance des doses requises n'exclut pas l'idée que l'hormone joue un rôle physiologique entre le 9e et le 12e jour, sans doute en suscitant la sécrétion d'un œstrogène capable, en synergie avec un facteur placentaire, de maintenir les corps jaunes.

Passé le 12e jour de la gestation, l'hypophyse, relayée par la prolactine placentaire, cesse d'être indispensable [1]. Progestérone et prolactines (LTH) hypophysaire ou placentaire préviennent l'avortement après hypophysectomie précoce. Si celle-ci a lieu après la placentation, le maintien des corps jaunes (CJ), donc de la gestation, est aussi assuré par de très petites doses d'œstradiol [2]. Diverses substances provoquant la formation d'œstrogène ont le même effet [testostérone [2], hormone sérique de jument gravide (PMSG), hormone chorionique humaine (HCG) [3]].

Après le 7e jour de la pseudogestation (ou de la gestation) chez la Ratte entière, le vagin discrètement mucifié indique une certaine sécrétion d'œstrogène : celui-ci ne joue-t-il pas quelque rôle dans le maintien de la gestation normale ? S'il en est ainsi, on peut supposer que, responsable de cette sécrétion, l'hormone lutéinisante (LH) [seule ou associée à l'hormone folliculostimulante (FSH)] maintiendra la gestation après hypophysectomie.

Matériel et méthodes. — De souche Wistar, les rattes sont hypophysectomisées le 9e jour de la gestation (le bouchon vaginal indique le 1er jour). Chaque jour, du 8e au 13e, elles reçoivent par voie sous-cutanée des gonadotropines de mouton, soit LH.NIH (S_2 ou S_8), soit FSH.NIH (S_1 ou S_2), soit les deux. Ces hormones sont incorporées à deux véhicules retard différents : soit polyvinylpyrrolidone-sérum physiologique (28 g de PVP pour 100 ml de mélange), soit mélange huile de sésame (95 %)-cire d'abeille (5 %) [4]. Le volume de chaque injection est de 0,25 ml.

Le 8e jour au soir, les animaux reçoivent le traitement des jours suivants. Toutefois ils ne reçoivent que la moitié si le traitement ultérieur est biquotidien. Si les nidations sont belles au 12e jour, les animaux ne sont sacrifiés qu'au 15e jour.

Résultats. — Donnés par le tableau, ils appellent peu d'observations :

1° L'efficacité de LH est réelle, proportionnelle à la dose (exp. I à V et X à XII).

2° Le standard LH.NIHS_2 semble plus efficace que le LH.NIHS_8 (exp. V et IX).

3° Le même traitement LH est moins efficace si l'hypophysectomie est plus précoce (exp. V et VI).

4° FSH seule est inefficace (exp. VII et XIII).

5° L'adjonction de FSH aux doses liminaires de LH n'améliore pas le rendement (exp. II et VIII, X et XIV), même si les doses de FSH sont élevées (exp. X et XV). Les doses élevées de FSH ne sont pas nocives (exp. XVI).

	Traitement. LH (NIH).			Traitement. FSH (NIH).				Gestations maintenues.	
Expérience n°	Lot.	Excipient.	Dose (µg).	Lot.	Excipient.	Dose (µg).	Nombre de rattes.	12e jour.	15e jour.
I......	S_2	PVP	5	–	–	–	5	2	2
II.....	»	»	5 × 2	–	–	–	8	0	–
III.....	»	»	10	–	–	–	5	2	1
IV.....	»	»	10 × 2	–	–	–	6	4	3
V......	»	»	15 × 2	–	–	–	9	7	7
VI.....	»	»	15 × 2 (*)	–	–	–	5	3	1 (**)
VII....	–	–	–	S_1	PVP	50 × 2	8	0	–
VIII...	S_2	PVP	5 × 2	»	»	50 × 2	4	1	1
IX.....	S_8	»	15 × 2	–	–	–	7	3	3
X......	»	HC	7,5	–	–	–	14	3	2
XI.....	»	»	7,5 × 2	–	–	–	6	3	2
XII....	»	»	30	–	–	–	9	8	8
XIII...	–	–	–	S_1	HC	50 × 2	7	0	–
XIV...	S_8	HC	7,5	»	»	50 × 2	14	6	3
XV....	»	»	7,5	S_2	»	200 × 2	5	1	1
XVI...	»	»	30	»	»	200 × 2	3	3	3

PVP, polyvinylpyrrolidone; HC, huile-cire.
(*) Traitement commencé le 7e jour. Hypophysectomie au 8e jour.
(**) Placentas vivants sans fœtus.

Commentaires. — 1° Ainsi, comme HCG et PMSG (3), LH maintient la gestation après hypophysectomie au 9e jour. Il est improbable que la prolactine contenue dans la LH (moins de 0,002 U. I. pour 30 µg de LH) explique le maintien des CJ. On peut supposer que LH suscite une sécrétion d'œstrogène, mais alors à quelle structure ovarienne l'attribuer ? Pour son édification le follicule requiert FSH en quantités importantes; un peu de LH provoque alors la sécrétion d'œstrogène. Or 30 µg de LH.S_8 contiennent très peu de FSH.S_1 (environ 3 µg), donc LH est active en l'absence virtuelle de FSH. D'ailleurs des doses élevées de FSH (400 µg) qui devraient maintenir les follicules en bon état ne facilitent pas la tâche de 7,5 µg de LH. Ceci suggère que, au moins dans nos expériences, LH stimulerait des structures autres que le follicule. Ne partagerait-elle pas, avec HCG et PMSG (5), la propriété de faire sécréter de l'œstrogène par l'ovaire porteur de CJ, peut-être par conversion dans le CJ (6) d'un androgène venant du tissu interstitiel ?

Les doses de LH actives à coup sûr sont hors des limites physiologiques concevables, mais l'hypophysectomie peut priver l'ovaire de facteurs lui assurant une bonne sensibilité à LH (et à FSH) si bien qu'on ne peut écarter l'idée d'un rôle physiologique de LH (seule ou associée à FSH) dans le maintien de la gestation normale entre les 9e et 12e jours.

2° L'assimilation habituelle des 12 premiers jours de la gestation à une pseudogestation mérite discussion. En effet, chez la Ratte pseudogestante, la suppression des corps jaunes, donc de la progestérone provoque le retour de l'œstrus en 4 jours [7], ce qui indique que, dans une pseudogestation de 12 jours, les CJ doivent cesser de sécréter le 9e jour. Or, chez la Ratte gestante, les CJ sont toujours indispensables et l'hypophyse l'est jusqu'au 12e jour. Entre les 9e et 12e jours la poursuite de la gestation requiert donc la présence simultanée des placentas et de l'hypophyse. Alors que le déterminisme du maintien du CJ est simple avant le 8e jour (LTH hypophysaire) et après le 12e jour (LTH placentaire), il apparaît, entre le 9e et le 12e jour, mixte, hypophysoplacentaire.

Les trois activités connues du placenta jeune [lutéolytique [8], maintien en sommeil [9], maintien fonctionnel vrai en présence d'œstrogène [2]] sont peut-être liées à une seule substance dont nous ignorons tout et que nous appelons provisoirement facteur placentaire précoce (FPP). Comment agit ce FPP ?

a. Il pourrait, sur la Ratte entière, être directement hypophysiotrope, prolongeant la sécrétion de LTH. Cette explication est insuffisante, car la prolactine hypophysaire n'allonge pas la pseudogestation, qu'elle soit apportée par injections [10] ou par un greffon [11].

b. Sur la Ratte intacte le placenta pourrait soustraire le CJ à des facteurs lutéolytiques contrariant l'effet de LTH sur le CJ [12]. Ce faisant, il permettrait la poursuite de la rétroaction (feed-back) positive grâce à laquelle LTH favorise la sécrétion de progestérone et *vice versa*. A cette éventuelle propriété antilutéolytique ne se borne pas le pouvoir du placenta.

c. En effet, le placenta est directement lutéotrope chez la Ratte sans hypophyse en présence d'œstrogène. Comme de l'œstrogène est présent vers le 9e jour chez la Ratte gestante normale, on peut penser que le placenta est *physiologiquement* lutéotrope dès le 8e ou le 9e jour de la gestation. Il importera maintenant de déterminer si le FPP agit synergiquement avec l'œstrogène au niveau du CJ ou si l'œstrogène favorise la sécrétion, dès le 8e jour, d'une véritable LTH placentaire. Quoi qu'il en soit, entre les 9e et 12e jours de la gestation, LH joue peut-être un rôle important, bien que très indirect, dans le maintien fonctionnel du CJ. On est loin du rôle lutéolytique bien démontré en d'autres circonstances [13].

(*) Séance du 3 novembre 1965.

[1] R. I. Pencharz et J. A. Long, *Amer. J. Anat.*, 53, 1933, p. 117.
[2] J. J. Alloiteau et J. Bouhours, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4141.

(3) J. J. ALLOITEAU et J. BOUHOURS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 306.
(4) D. T. ARMSTRONG et R. O. GREEP, *Endocrinology*, 76, 1965, p. 246.
(5) R. O. GREEP, *Endocrinology*, 23, 1938, p. 154.
(6) J. J. ALLOITEAU et G. ACKER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1566.
(7) T. MC KEOWN et S. ZUCKERMAN, *Proc. Roy. Soc. London* (série B), 124, 1937, p. 464.
(8) J. J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 707.
(9) J. J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 2009.
(10) L. DESCLIN, *Endocrinologie sexuelle. Questions d'actualité* (*IIe Réunion des Endocrinologistes de Langue française*, Masson, Paris, 1953).
(11) J. J. ALLOITEAU, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1047.
(12) I. ROTHCHILD, *Proc. 2nd Int. Congress of Endocrinology*, Londres, 1964 (*Excerpta Med. Int. Congress*, Series n° 83, p. 686).
(13) I. ROTHCHILD, *Acta Endocrin.*, 49, 1965, p. 107.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France*, 11, *place Marcelin-Berthelot, Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les hormones neurohypophysaires des Raies : Comparaison des hormones du Pocheteau blanc* (Raia batis) *et de la Raie bouclée* (Raia clavata). Note (*) de Mlle **Jacqueline Chauvet**, Mmes **Marie-Thérèse Chauvet**, **Denise Beaupain** et M. **Roger Acher**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les deux hormones neurohypophysaires du Pocheteau blanc ont été purifiées. Un principe actif possédant les propriétés pharmacologiques et physicochimiques ainsi que la composition en acides aminés de la glumitocine (Ser_4-Gln_8-ocytocine) a été isolé. Le Pocheteau blanc et la Raie bouclée possèdent des hormones qui paraissent identiques.

Les propriétés pharmacologiques des extraits hypophysaires de poissons cartilagineux sont très différentes de celles observées dans le cas des autres vertébrés [(1) à (4)]. La chromatographie des principes actifs de la Raie bouclée (*Raia clavata*) a révélé chez cette espèce la présence de deux hormones neurohypophysaires, l'une abondante, qui a été isolée et caractérisée, la *glumitocine* ou Ser_4-Gln_8-ocytocine, l'autre en faible proportion ayant des propriétés biologiques semblables à celles de la vasotocine (5). Deux hormones sont également présentes chez *Raia batis* (5), *Squalus acanthias* (5) et *Hydrolagus collei* (6), et il est probable que, contrairement à ce qui avait été suggéré sur la base de données pharmacologiques, la plupart des Elasmobranches possèdent deux principes neurohypophysaires et non pas un seul. Cependant la nature chimique de chacun d'eux peut varier d'une espèce à l'autre, et il est important de vérifier tout d'abord si la glumitocine existe chez des espèces de raies autres que *Raia clavata*. Le Pocheteau blanc (*Raia batis*), assez commun sur nos côtes, a été étudié à ce point de vue.

Purification des hormones. — Douze hypophyses de *Raia batis* et 60 hypophyses de *Raia clavata* sont déshydratées dans l'acétone et fournissent respectivement 220 et 600 mg de poudre. Les activités ocytocique sans Mg^{++} (7), ocytocique avec Mg^{++} (8) et pressique avec utilisation du tartrate de pyrrolidone (9) sont mesurées dans chaque cas et consignées dans le tableau I, les valeurs étant calculées pour 220 mg de poudre acétonique.

L'extraction de la poudre s'effectue au moyen de 20 ml d'acide sulfurique 0,01 N (*cf.* tableau I) et l'extrait, concentré à 4 ml, est ajusté à pH 3,9. On ajoute 6 mg de neurophysine de bœuf et l'on effectue trois précipitations successives, la première avec NaCl 15 %, la seconde avec NaCl 10 % après dissolution du précipité dans 2 ml de tampon acétate 0,5 M, pH 3,9, la troisième avec NaCl 6,5 % après dialyse du précipité précédent contre l'eau et dissolution dans 3 ml de tampon acétate 0,5 M, pH 3,9. Le dernier précipité, obtenu après 18 h, est repris par 2 ml d'eau et dialysé contre 100 ml d'eau. On ajoute alors à la solution de l'acide acétique de façon à avoir

TABLEAU I.

Purification des hormones neurohypophysaires de Raia batis *et de* Raia clavata.

	Raia batis.			*Raia clavata.*		
	Activité ocytocique sans Mg^{++} (μ).	Activité ocytocique avec Mg^{++}. (μ).	Activité pressique (μ).	Activité ocytocique sans Mg^{++} (μ).	Activité ocytocique avec Mg^{++} (μ).	Activité pressique (μ).
I. Poudre hypophysaire (220 mg)	1 430	16 500	130	990	9 900	130
II. Extrait H_2SO_4 0,01 N	1 600	–	–	825	–	–
III. Solution surnageante après précipitation par l'acide trichloracétique 5 %	700	6 000	–	365	3 700	–
IV. Glumitocine purifiée par chromatoélectrophorèse	150	1 500	–	166	1 700	–

un titre de 0,25 % et l'on précipite la neurophysine avec de l'acide trichloracétique à 5 % (volume final : 4 ml). Les hormones demeurent dans la solution surnageante (*cf.* tableau I). Après centrifugation, la solution est désacidifiée par l'amberlite IR 45, puis lyophilisée.

Le matériel est repris par 10 ml d'eau et la purification des hormones est achevée par chromatoélectrophorèse sur papier (électrophorèse : 3 000 V, 2 h, tampon acétate de pyridine, pH 3,7; chromatographie : *n*-butanol-acide acétique-eau 4 : 1 : 5). La révélation avec la ninhydrine diluée met en évidence chez *Raia batis* un peptide qui occupe sur la feuille de papier l'emplacement de la glumitocine de *Raia clavata.* La deuxième hormone n'est pas assez abondante pour être visible après action du révélateur; cependant, il est possible de la localiser en dosant les activités ocytocique et hydro-osmotique dans les éluats (acide acétique : 0,6 %) des fragments de la feuille. Les cheminements respectifs de la glumitocine et de l'hormone du type vasotocine sont 15 et 26 cm vers la cathode au cours de l'électrophorèse et 13 et 9 cm au cours de la chromatographie.

Caractérisation de la glumitocine chez Raia batis. — La glumitocine a été caractérisée chez *Raia batis* en comparant le produit obtenu avec l'hormone connue de *Raia clavata* [5].

1. Les comportements des principes actifs au cours de la chromatoélectrophorèse sont identiques.

2. Les propriétés pharmacologiques sont semblables. En particulier le rapport de l'activité ocytocique mesurée en présence de Mg^{++} à l'activité ocytocique mesurée sans Mg^{++} est de l'ordre de 10 (*cf.* tableau I), alors que ce rapport ne dépasse pas 3 pour les autres hormones neurohypohysaires.

3. Les compositions en acides aminés ont été déterminées dans les deux cas. Le peptide est élué du papier et soumis à l'hydrolyse (HCl 6 N, 105°, 48 h). L'analyse est effectuée avec un appareil Spinco [10].

On obtient environ 0,02 μmole de peptide pour 200 mg de poudre hypophysaire. Le peptide contient un résidu de tyrosine, d'isoleucine, de sérine, d'acide aspartique, de proline, d'acide glutamique et de glycine. La détermination de la cystine n'a pas été possible dans le cas du Pocheteau blanc en raison de la faible quantité disponible mais l'analyse dans le cas de la Raie bouclée indique un résidu. L'ensemble des données pharmacologiques, chimiques et physicochimiques est en faveur de l'identité des hormones neurohypophysaires de *Raia batis* et de *Raia clavata*; en particulier la glumitocine :

$$\overset{1}{\mathrm{CyS}}-\overset{2}{\mathrm{Tyr}}-\overset{3}{\mathrm{Ile}}-\overset{4}{\mathit{Ser}}-\overset{5}{\mathrm{Asn}}-\overset{6}{\mathrm{CyS}}-\overset{7}{\mathrm{Pro}}-\overset{8}{\mathit{Gln}}-\overset{9}{\mathrm{Gly}}(\mathrm{NH_2})$$

(pont disulfure entre CyS 1 et CyS 6)

déjà caractérisée chez la Raie bouclée ([5]) est présente chez le Pocheteau blanc. En se fondant sur des données pharmacologiques, Sawyer ([6]) a suggéré que *Raia clavata*, *Raia batis* et *Raia lævis* possédaient les mêmes principes neurohypophysaires alors que *Raia ocellata* faisait exception. Il semble donc assez probable que la glumitocine existe aussi chez *Raia lævis* et que cette nouvelle hormone soit assez spécifique des Raies.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) W. H. Sawyer, R. A. Munsick et H. B. Van Dyke, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 215.
([2]) H. Heller et B. T. Pickering, *J. Physiol.*, 155, 1961, p. 98.
([3]) A.-M. Perks et M. H. I. Dodd, *Gen. Comp. Endocrinology*, 3, 1963, p. 184.
([4]) R. Acher, *Symp. Zool. Soc. Lond.*, 9, 1963, p. 83.
([5]) R. Acher, J. Chauvet, M.-T. Chauvet et D. Crépy, *Biochim. Biophys. Acta*, 107, 1965, p. 393.
([6]) W. H. Sawyer, *Endocrinology*, 75, 1964, p. 981.
([7]) P. Holton, *Brit. J. Pharmacol.*, 3, 1948, p. 328.
([8]) R. A. Munsick, *Endocrinology*, 66, 1960, p. 451.
([9]) W. S. Peart, *Biochem. J.*, 59, 1955, p. 300.
([10]) D. H. Spackman, W. H. Stein et S. Moore, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1190.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets de l'ablation du complexe neurosécréteur céphalique chez les femelles du Crustacé Isopode marin* Idotea balthica basteri *Audouin. Premiers résultats.* Note (*) de M. **Jean-Marie Reidenbach**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'ablation du complexe neurosécréteur céphalique chez de jeunes femelles de l'Isopode *Idotea balthica basteri* entraîne une maturation précoce des ovaires et une mue de puberté anticipée. Les deux phénomènes restent étroitement liés. Le caractère neutre constitué par les brosses des péréiopodes II est probablement inhibé par une hypersécrétion d'hormone femelle et il ne se réalise pas à la prépuberté.

L'intervention des hormones pédonculaires dans la physiologie sexuelle des Crustacés Décapodes femelles, découverte par Panouse ([1]), chez *Leander serratus*, est un fait établi. Veillet, Demeusy et Cornubert [([2]), ([3]), ([4])] ont étudié plus particulièrement le rôle des formations endocrines du pédoncule oculaire chez les individus juvéniles. L'ablation des pédoncules oculaires de jeunes crabes femelles déclenche une maturation ovarienne précoce suivie de ponte anticipée et provoque un ralentissement dans l'évolution des caractères sexuels externes.

Chez les Crustacés à yeux sessiles les données concernant la sécrétion d'hormones gonadotropes par le système nerveux restent peu nombreuses. Le contrôle de l'inversion sexuelle par une neurohormone a été démontré chez les Isopodes *Cymothoïdæ* [([5]), ([6])]. Plus récemment, Juchault, Legrand et Mocquard ([7]) ont pu mettre en évidence une inhibition protocérébrale de la glande androgène et de la croissance des variants sexuels mâles chez un Oniscoïde. Mais, à notre connaissance, aucun contrôle neuroendocrinien du développement ovarien n'a été prouvé chez les Péracarides gonochoriques. Des expériences conduites au cours de l'été 1965 sur *Idotea balthica* et dont nous mentionnons ici les premiers résultats, nous ont permis d'attribuer aux hormones du complexe neurosécréteur céphalique un rôle comparable à celui des organes endocrines du pédoncule oculaire des Décapodes.

Étude expérimentale. — La région médiane du protocérébron et les deux lobes optiques sont extirpés chez de jeunes Idotées de 4 à 7 mm. Cette ablation supprime avec le tissu nerveux tout le complexe neurosécréteur formé par l'organe de Bellonci et les structures correspondant à la glande du sinus ([8]). Les 13 femelles qui ont survécu à ce traumatisme sont élevées en même temps que des témoins de même taille et dans des conditions identiques.

Trois animaux témoins sont actuellement arrivés à la maturité génitale et ont effectué une mue parturielle. Chez ces animaux, les petits oostégites non fonctionnels qui caractérisent la période prépubère, sont apparus respectivement à la taille de 12, 12 et 12,5 mm. Avec eux se développent

les coussinets de fines soies qui ornent la face interne du propodite et du carpopodite des deuxièmes péréiopodes. Ce caractère persiste pendant toute la prépuberté qui, dans ces trois cas, se limite à un intermue.

Les autres témoins ont des dimensions comprises entre 9,5 et 11,5 mm. Ils ne présentent encore aucun signe externe de prépuberté. L'augmentation de volume des ovaires au cours de l'avant-dernier intermue précédant la formation d'un marsupium fonctionnel ainsi que la pigmentation des ovocytes, phénomènes qui permettent de distinguer les gonades au travers des téguments dorsaux, restent indécelables chez ces témoins.

Deux individus opérés ont été sacrifiés le 11e et le 14e jour suivant l'ablation. Après une mue postopératoire, ils avaient gardé leur aspect juvénile; mais la dissection des tractus génitaux révèle une vitellogenèse précoce. Les ovaires encore peu volumineux contiennent des ovocytes pigmentés jaunes. Sur les 11 survivants, 5 femelles acquièrent des oostégites non fonctionnels bien développés dès la première mue postopératoire; les six autres passent du stade juvénile au stade prépubère à la deuxième mue. Ces animaux mesurent alors 7 à 9,5 mm et leurs ovaires visibles par transparence sont jaune orangé.

Il est intéressant de remarquer que ces mues de prépuberté sont, pour la plupart, anormales, car si les oostégites non fonctionnels se forment et si les ovocytes se chargent de vitellus, elles ne sont pas accompagnées, comme chez les témoins, d'un développement des « brosses » sur les péréiopodes II. Seuls deux opérés qui étaient parmi les plus grands au moment de l'extirpation du protocérébron, ont présenté des « brosses » rudimentaires, moins étendues et plus courtes que celles des témoins.

La suppression du complexe neurosécréteur céphalique chez de très jeunes femelles entraîne donc une vitellogenèse et une maturité sexuelle précoces.

La prépuberté survient à la première ou à la deuxième mue postopératoire entre 7 et 9,5 mm, alors que chez des témoins cette étape ne s'observe que chez des femelles ayant atteint la taille de 12 mm. Le stade prépubère se déroule anormalement, sans formation de « brosses » sur les péréiopodes II.

Discussion. — Ces résultats, comparables à l'effet Panouse, sont sans aucun doute imputables à la disparition brutale d'une gonadotropine à action inhibitrice. L'absence de cette neurohormone dans le milieu intérieur des jeunes femelles libérerait la fonction sécrétrice des cellules endocrines femelles, ovariennes ou non ([9]). Le taux d'hormone femelle, anormalement élevé chez les animaux opérés, provoque une réalisation anticipée des caractères sexuels externes et empêche l'apparition des coussinets de soies sur les péréiopodes II. Ce caractère neutre ([10]), dont la régression brutale au moment de la mue partielle chez la femelle normale semble nécessiter une importante quantité d'hormone femelle ([11]), n'a pas le temps de se réaliser chez les opérés. Les deux exceptions citées plus haut s'expliquent facilement par une intervention chirurgicale tardive. Ces

effets démontrent pour la première fois le rôle positif du cerveau dans le contrôle de la physiologie sexuelle des femelles des Crustacés à yeux sessiles. Ils diffèrent cependant de ceux obtenus chez les Décapodes par la persistance d'un parallélisme étroit entre la maturation ovarienne et la formation des caractères femelles externes.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) J. B. PANOUSE, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 553 et 218, 1944, p. 293.
(2) N. DEMEUSY et A. VEILLET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1224.
(3) G. CORNUBERT, N. DEMEUSY et A. VEILLET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1405.
(4) G. CORNUBERT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 952.
(5) J. P. TRILLES, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1811.
(6) P. JUCHAULT et J.-J. LEGRAND, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1783.
(7) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1116.
(8) J.-M. REIDENBACH, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2728.
(9) M.-L. BALESDENT, *Thèse Sc. nat.*, 1964, Société Impr. Typogr., 1965, 231 pages.
(10) E. TINTURIER-HAMELIN, *Arch. Zool. exp. gén.*, 101, N et R, nº 1, 1962, p. 54.
(11) J.-M. REIDENBACH, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 555.

(Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences, 28 bis, rue Ste-Catherine, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

BIOLOGIE. — *Recherches sur la neurosécrétion dans la chaîne nerveuse ventrale du Phasme,* Clitumnus extradentatus : *Les épaississements des nerfs transverses, organes de signification probablement neurohémale.* Note (*) de Mme **Marie Raabe**, présentée par M. Étienne Wolff.

Une série d'organes métamériques dont la structure histologique suggère qu'il s'agit d'organes neurohémaux est localisée au niveau des nerfs transverses du sympathique impair des Phasmides.

Plusieurs organes neurohémaux ont été décrits récemment chez les Crustacés, mais chez les Insectes on ne connaissait jusqu'à présent que les *corpora cardiaca* correspondant aux cellules neurosécrétrices du cerveau et le problème du lieu de libération des produits de sécrétion des cellules neurosécrétrices dispersées dans les ganglions de la chaîne nerveuse ventrale restait irrésolu.

Dans le travail qui suit sera décrite une série d'organes segmentaires dont l'aspect histologique rappelle de très près celui de la partie neurohémale des *corpora cardiaca* et qui peuvent être supposés représenter les organes neurohémaux des cellules neurosécrétrices observées dans la chaîne nerveuse ventrale ([1]). Ces organes sont associés au système nerveux sympathique impair et se présentent comme des épaississements des nerfs transverses issus des nerfs médians provenant des ganglions.

Structure des organes. — Ce sont les préparations colorées à l'azan qui mettent les choses en évidence car elles montrent que les organes contiennent une quantité très importante de flaques de contour irrégulier vivement colorées par l'azocarmin. Ces flaques s'observent déjà en petite quantité dans le nerf médian qui émerge antérieurement des ganglions ainsi que dans le nerf transverse avant sa pénétration dans l'organe. Elles sont alignées assez régulièrement le long des fibres. Leur répartition est très irrégulière, par contre, au niveau de l'épaississement dont la structure confuse est caractéristique et rappelle précisément les *corpora cardiaca.* Les éléments constituants sont d'ailleurs les mêmes : flaques, noyaux gliaux abondants riches en chromatine, fibres nerveuses enchevêtrées, membranes conjonctives minces externes et internes, lacunes.

La disposition des différents éléments suggère qu'il s'agit d'une zone où les fibres neurosécrétrices issues du nerf transverse se ramifient considérablement dans des plans divers et sont entourées et séparées par des cellules de la névroglie. Les flaques longent souvent ces fibres isolées. On les voit également sur le bord des membranes conjonctives externes et internes par où s'effectue probablement la décharge dans le milieu

intérieur car elles sont beaucoup plus minces au niveau de l'organe qu'au niveau du nerf. Leur présence à l'intérieur de l'épaississement est due soit à un contour externe très irrégulier soit plutôt à l'existence de nombreuses invaginations profondes du neurilemme.

La plupart des flaques sont colorées en rouge vif par l'azocarmin; certaines ont une teinte différente, violacée, ce qui indique peut-être l'existence de deux substances différentes. De plus, on observe la présence de lacunes souvent placées au voisinage du nerf transverse que l'organe entoure comme un manchon. Elles représentent, peut-être, des zones où

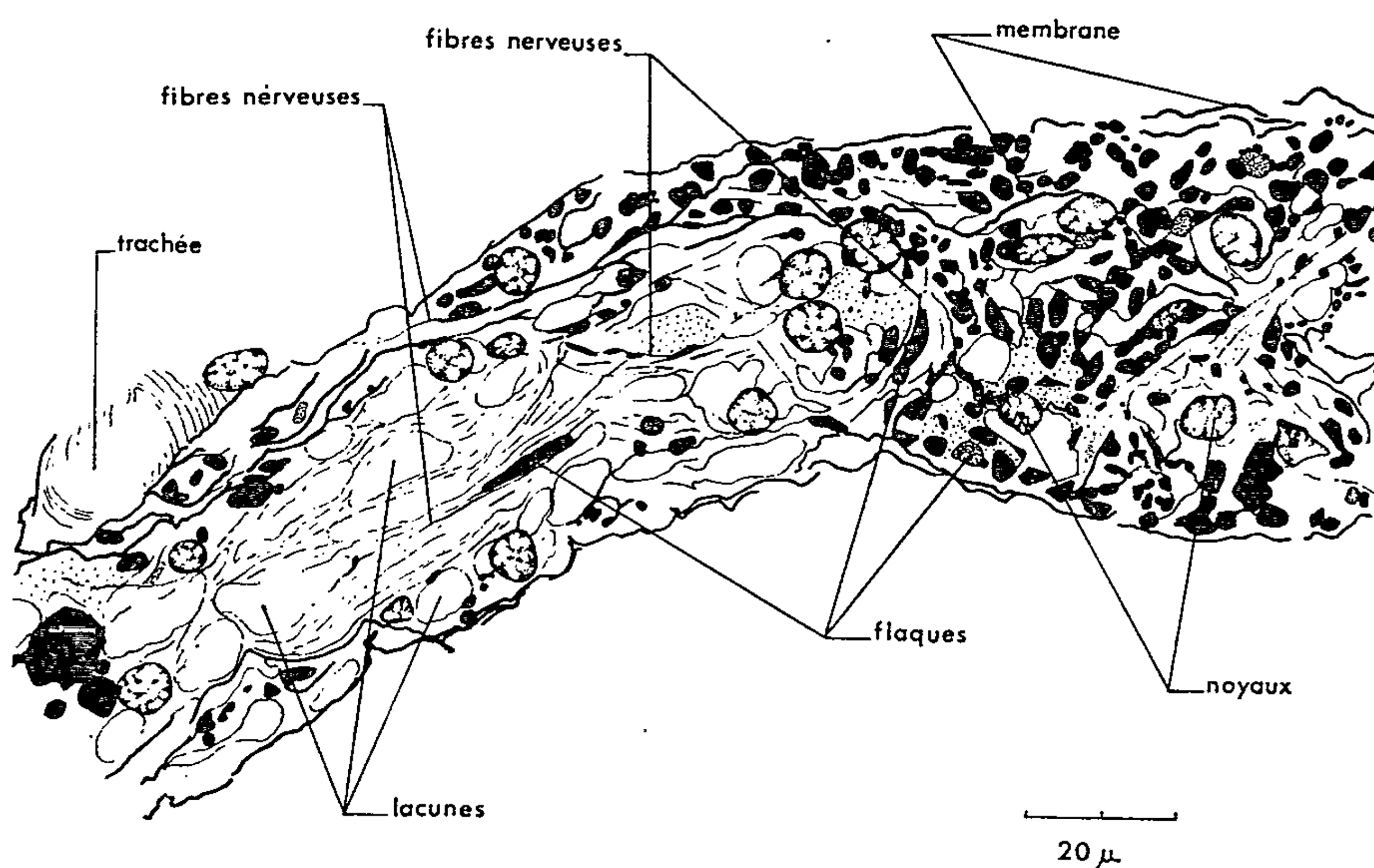


Fig. 1. — Une partie de l'épaississement neurohémal du nerf transverse du troisième segment abdominal.
Section tangentielle colorée à l'azan.

s'accumulait une substance qui n'a pas été conservée à la fixation ou qui n'a pas d'affinité pour les colorants de l'azan. Ceci est vraisemblable car on observe souvent des différences dans les affinités tinctoriales des produits de sécrétion des cellules neurosécrétrices. Ainsi au niveau même de l'organe on peut remarquer que les flaques si distinctes après emploi de l'azan n'apparaissent pas lorsqu'on utilise l'hématoxyline chromique de Gomori ou la fuchsine paraldéhyde.

Disposition des organes. — Typiquement les nerfs médians des Insectes émergent à la partie postérieure des ganglions, se poursuivent sur une certaine distance dans le plan médian puis bifurquent en deux nerfs transverses qui vont innerver les stigmates du segment suivant. De plus, chez certaines espèces et dans certaines régions du corps, le nerf impair se prolonge au-delà de sa bifurcation jusqu'au ganglion qui lui fait suite.

Chez le Phasme le nerf impair se continue d'un ganglion au suivant dans tout l'abdomen et également dans la tête entre les ganglions sous-œsophagien et prothoracique mais pas au niveau du thorax où existe seulement la portion post-ganglionnaire.

A chaque ganglion abdominal correspond une paire de nerfs transverses porteurs d'un épaississement neurohémal dont la taille, la forme et la position varient légèrement selon les niveaux et parfois les individus. Dans les segments abdominaux 2, 3 et 4 les organes sont assez grands

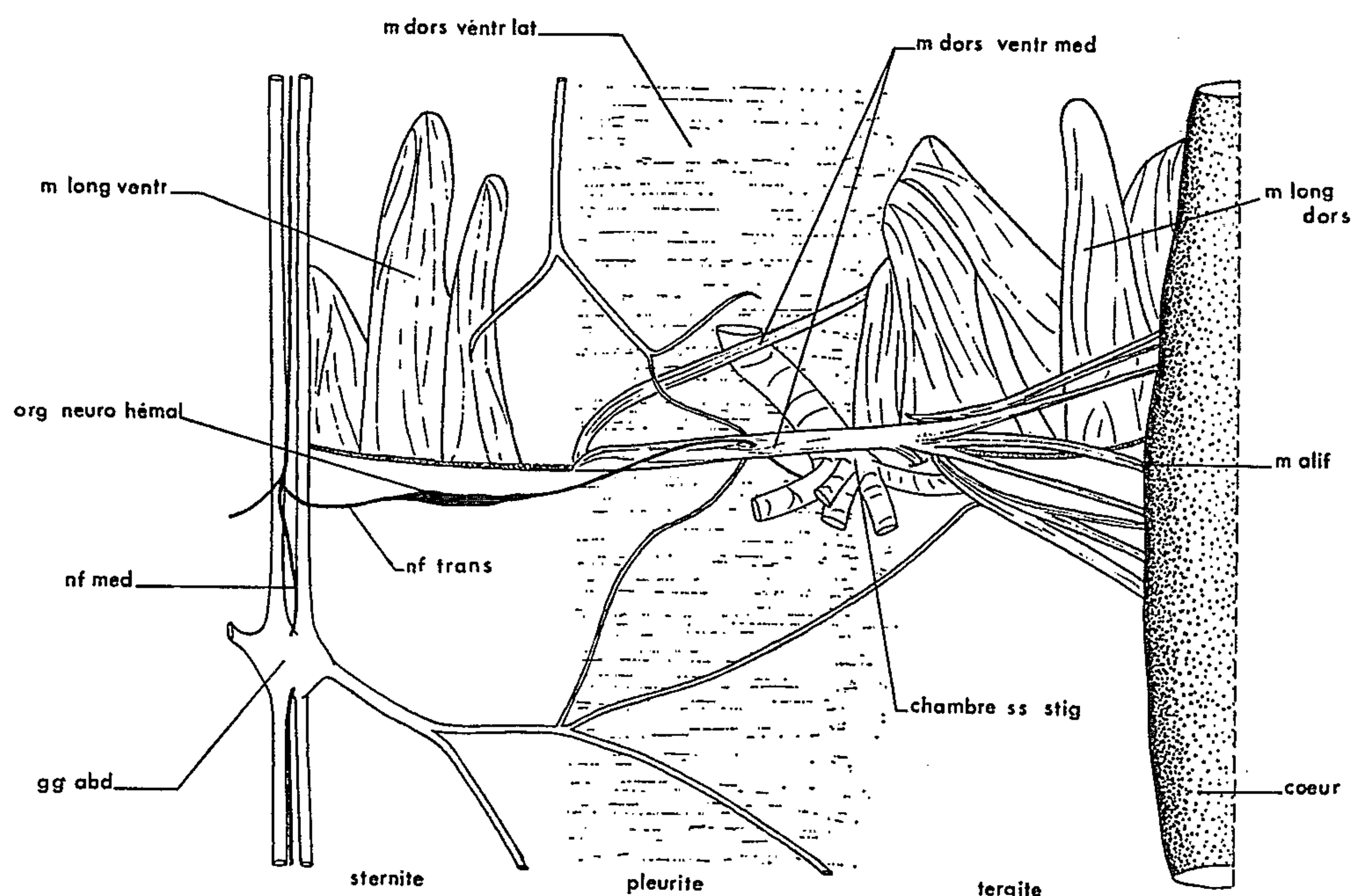


Fig. 2. — Représentation semi-schématique d'une dissection de la moitié dorso-ventrale des segments 2 et 3 au voisinage de leur limite. Le diaphragme dorsal qui se situe dans le même plan que les muscles aliformes n'a pas été représenté non plus que le tube digestif et les ovaires. Le diaphragme ventral ne semble pas exister dans la région abdominale.

chambre ss stig, chambre sous-stigmatique; gg abd, ganglion abdominal; m alif, muscles aliformes; m dors ventr méd, muscles dorso-ventraux médians; m dors ventr lat, muscles dorso-ventraux latéraux; m long dors, muscles longitudinaux dorsaux; m long ventr, muscles longitudinaux ventraux; nf med, nerf médian; nf trans, nerf transverse; org neuro hémal, organe neurohémal.

et de forme renflée. Leur longueur peut atteindre 600 μ et leur section 60 à 90 μ ce qui est considérable par rapport à la section du nerf transverse qui est de 6 à 7 μ. Au niveau du premier segment abdominal, auquel correspondent des nerfs transverses issus de la masse métathoracique comprenant le premier ganglion abdominal, les épaississements sont plus minces et étirés; c'est également le cas dans les segments abdomi-

naux 5, 6, 7 et 8. Du 8e ganglion qui représente les masses nerveuses fusionnées des derniers segments abdominaux partent deux nerfs médians dont seul le premier apparaît comme neurohémal. Les épaississements sont proches du plan médian dans les trois premiers segments, plus écartés dans les segments suivants.

Les nerfs transverses sont longés par une fine trachée qui pénètre à l'intérieur de l'organe. Ils semblent suspendus dans le sinus ventral par des fibres conjonctives et par un muscle dorso-ventral médian s'insérant à la limite ventrale des pleures et dont une partie des fibres se continue dans les muscles aliformes du cœur. Avant de pénétrer dans les stigmates, les nerfs transverses passent au travers des fibres de ce muscle et sont rejoints par des filets nerveux issus des nerfs segmentaires des ganglions antérieurs et postérieurs.

Dans la tête, les nerfs transverses situés entre le ganglion sous-œsophagien et le ganglion prothoracique semblent porter latéralement un organe réduit ressemblant aux organes abdominaux. Dans le thorax, par contre, des formations semblables n'ont pu être mises en évidence. Le cheminement des produits de sécrétion s'effectue dans l'abdomen par la partie préganglionnaire des nerfs médians et non par leur partie postganglionnaire où l'on n'observe pas de flaques et dont on sait qu'elle contient les fibres motrices commandant la contraction des muscles operculateurs des stigmates. Cette partie préganglionnaire des nerfs médians n'existe pas dans le thorax; c'est peut-être pourquoi l'on n'y trouve pas d'organes neurohémaux au niveau des nerfs transverses. Ils pourraient exister en un autre point du thorax mais il est possible également que les terminaisons des cellules neurosécrétrices thoraciques soient situées au niveau de l'abdomen et que leurs axones suivent un long trajet au travers des connectifs et des ganglions où la présence de flaques a été notée.

Conclusion. — Il faut signaler que les dispositions présentes chez les Phasmides (*Clitumnus extradentatus* et également *Carausius morosus*) rappellent singulièrement celles que décrivait Alexandrowicz en 1952 chez un Stomatopode sous le nom de « System of median connectives ». Cet auteur notait d'ailleurs que certains Insectes possédaient des renflements des nerfs transverses où s'observait un réseau nerveux dense. Il est probable qu'il s'agit dans les deux cas de structures primitives et que des dispositifs différents existent dans les ordres plus évolués, chez les Insectes, comme chez les Crustacés.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) M. RAABE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6710.

(2) *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 23, 1952, p. 201-214.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences, 7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE. — *Élimination de* Bulinus truncatus rivularis (*Philippi*) *de collections d'eau connues pour l'héberger par* Potamopyrgus jenkinsi (*Smith*, 1889) (*Hydrobiidés*), *et utilisation éventuelle de ce mollusque pour le contrôle biologique des bilharzioses*. Note (*) de MM. **Jean-Marie Doby, Georg Mandahl-Barth, Alain Chabaud** et **Stephane Deblock**, transmise par M. René Fabre.

En Corse (été 1965), les auteurs ont observé que le mollusque hydrobiidé *Potamopyrgus jenkinsi*, pourtant d'introduction très récente, avait éliminé *Bulinus truncatus*, autre mollusque, vecteur en d'autres lieux de la bilharziose vésicale, de collections d'eau connues pourtant pour l'héberger. Compte tenu des « qualités » exceptionnelles de *Potamopyrgus* (résistance, prolificité, possibilités d'introduction), les auteurs envisagent son utilisation pour le contrôle biologique des bilharzioses.

Au cours de prospections parasitologiques en Corse, effectuées en juillet-août 1965, nous avons observé à de nombreuses reprises la présence de *Potamopyrgus jenkinsi*, petit mollusque gastropode hydrobiidé, qui n'existait en 1960 que dans un seul point très limité de Corse (La Gravone, Mars, 1961).

Nous avons pu ainsi délimiter une large zone d'extension actuelle sur la côte ouest (Doby et coll., 1965) [(1), (2)]. En certains points, nous avons pu en observer une pullulation absolument extraordinaire. Par exemple, dans le Rizzanèze, sur les quinze premiers kilomètres, aussi bien dans les mares résiduelles en bordure du lit, où il constituait une véritable croûte recouvrant les débris végétaux, que dans le courant lui-même, nous avons pu estimer à plusieurs milliards le nombre d'individus vivant sur le fond sableux, sur toute la largeur du cours (10 à 15 m) sous quelques centimètres d'eau. Il figurait à raison de 1,5 individu en moyenne par centimètre carré et encore notre numération n'a-t-elle concerné que les individus adultes. D'ailleurs, des densités nettement supérieures ont été antérieurement signalées [800 000 au mètre carré, y compris les jeunes individus, il est vrai, Lucas, 1959 (3)].

Sauf lorsqu'il ne figurait qu'en petit nombre (par exemple, dans l'embouchure du Porto à Porto, qui constituait manifestement un point d'introduction très récente, si l'on se réfère à son absence quelques centaines de mètres plus loin en remontant le lit du fleuve, et où il était associé à des bullins en très grande abondance), ce petit hydrobiidé a été le plus souvent observé seul dans les collections d'eau, à l'exception cependant de quelques rares Ancylidés (*Ancylus costulatus* Küster), et, dans certains cas, dans les zones avec courant, de Néritines [*Theodoxus fluviatilis* (L.)]. Nous ne l'avons que très exceptionnellement trouvé associé à des Planorbes, des Limnées ou des Bullins.

En confirmation de l'hypothèse de l'exclusion des autres mollusques, nous n'avons pas retrouvé *Bulinus truncatus* dans de nombreuses collections

d'eau où il avait été pourtant signalé en relative abondance au cours de prospections antérieures [Buttner et Bourcart, 1957 ([4]); Mars, 1961 ([5]); Grétillat, 1963 ([6])], mais où proliférait *Potamopyrgus* en juillet-août 1965, par exemple dans le Regino, le Taravo, le Rizzanèze, le Prunelli, la Gravone, etc. Il ne nous est pas possible de préciser le mécanisme de cette exclusion fréquente des autres mollusques. En raison de l'extraordinaire pullulation souvent observée, il est logique de penser qu'il agit sans doute par concurrence pour la nourriture. D'une manière analogue, sous d'autres climats, nous avons pu observer l'élimination d'autres espèces de mollusques : *Anisus leucostoma*, *Gyraulus albus* et *Limnæa peregra*. Ainsi, par exemple, en 1958, *Potamopyrgus*, qui venait de s'introduire dans une collection d'eau de l'île Rømø (Sud-Ouest du Jutland), coexistait alors avec les espèces précitées. En 1965, les *Anisus* et *Gyraulus* étaient disparus. Seules quelques *Limnæa* persistaient alors que les *Potamopyrgus* proliféraient en énorme quantité.

Il n'est pas inutile de rappeler que cet hydrobiidé est doué d'un pouvoir d'extension assez extraordinaire puisque, depuis 1900, date à laquelle il a été identifié en Europe continentale (côte des Flandres), il a progressivement envahi la totalité de celle-ci [points extrêmes : Golfe de Bothnie, Roumanie et Méditerranée (Espagne, Portugal, Corse et Italie)].

Cette extension semble liée à des possibilités de résistance dues à la présence d'un opercule, qui lui permet de résister relativement bien à la dessication temporaire de ses biotopes, ainsi que de subir, sans grands dommages, le transit intestinal chez certains poissons, et même chez certains oiseaux migrateurs, qui servent ainsi d'agents de transport et de dissémination. Il est doué également de grandes possibilités d'adaptation à des conditions biologiques très variées, puisqu'il est trouvé dans des eaux aussi bien douces que saumâtres, aussi bien stagnantes que courantes, puisque nous-mêmes l'avons observé en Corse dans des ruisseaux et rivières dont le courant atteignait 0,50 m/s. Nos relevés écologiques, dans la limite du nombre de biotopes examinés, semblent enfin montrer que sa présence n'est pas influencée par l'ensoleillement, la nature du fond et des bords, la richesse en végétation dressée, ou immergée. Il trouve par ailleurs dans sa viviparité et dans sa parthénogenèse d'autres facteurs favorisant au maximum son introduction en de nouvelles collections d'eau et sa pullulation. Son extension géographique actuelle, depuis le cercle arctique jusqu'à la Méditerranée, montre sa tolérance à des conditions climatiques extrêmement différentes. Sa prolifération en Corse pendant les mois les plus chauds de l'année permet de supposer que son extension vers le sud n'est pas terminée et qu'une introduction dans des régions encore plus chaudes est possible, notamment en Afrique du Nord et dans le Proche-Orient.

Nos propres observations nous amènent à envisager son éventuelle utilisation en tant qu'agent biologique pour l'élimination d'autres mol-

lusques hôtes-intermédiaires de certaines affections parasitaires humaines ou vétérinaires par trématodes (bilharzioses, distomatoses, etc.).

Jusqu'à maintenant, en ce qui concerne les bilharzioses humaines par exemple, pour la prophylaxie, les meilleurs résultats ont été obtenus par l'utilisation de divers produits chimiques, dont certains malheureusement non dénués de toxicité pour la faune et flore associées, ainsi que pour les animaux domestiques et pour l'homme. Pour cette raison, dans son dernier rapport, le Comité d'Experts sur la bilharziose de l'Organisation mondiale de la Santé [7] met au premier plan des recherches à effectuer l'étude des « possibilités de détruire les mollusques sans emploi de produits chimiques dans les viviers et les exploitations aquicoles ». Le contrôle biologique répond à ce souhait. Malheureusement, parmi les divers compétiteurs, prédateurs et parasites qui ont été envisagés [Michelson, 1957 [8]; Malek, 1958), en ce qui concerne plus particulièrement la destruction par exemple d'*Australorbis glabratus*, mollusque vecteur de la bilharziose intestinale, seul le mollusque *Marisa cornuarietis* a permis d'obtenir des résultats prometteurs [Ferguson et coll., 1958 [9]; Olivier-Gonzalez et coll., 1959 [10]; Radke et coll., 1961 [11], entre autres].

Mais ce n'est encore que dans une petite région de Porto-Rico que ce moyen de lutte a été couronné de succès.

Grâce aux « qualités » de *Potamopyrgus*, on peut envisager de l'introduire dans des collections d'eau jusqu'alors non envahies. D'ailleurs, l'opération, dans un but purement théorique, a déjà été tentée, avec succès dans certains cas, par Berner, 1963 [12].

Un essai sur le terrain ainsi qu'une expérimentation en laboratoire sont en cours.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) J. M. Doby, A. Chabaud, G. Mandahl-Barth, B. Rault et H. Chevallier, *Bull. Museum Hist. Nat.*, 1965 (sous presse).
(2) J. M. Doby, B. Rault, S. Deblock et A. Chabaud, *Bull. Soc. Path. exot.*, 58, 1965 (sous presse).
(3) A. Lucas, *J. de Conchyl.*, 99, 1959, p. 3; 100, 1960, p. 121.
(4) A. Buttner et N. Bourcart, *Bull. Soc. Path. exot.*, 50, 1957, p. 473.
(5) P. Mars, *Recherches sur quelques étangs du littoral méditerranéen français et sur leurs faunes malacologiques* (*Thèse Doctorat ès Sciences*, Paris, 1961).
(6) S. Grétillat, *Ann. Par. hum. et comp.*, 38, 1963, p. 471.
(7) O. M. S., Comité d'experts de la bilharziose, 3e rapport (*Serv. Rapp. techn.*, 1965, n° 299).
(8) E. H. Michelson, *Parasitology*, 47, 1957, p. 413.
(9) F. F. Ferguson, J. Olivier-Gonzalez et J. R. Palmer, *Amer. J. Trop. Med. Hyg.*, 7, 1958, p. 491.
(10) J. Olivier-Gonzalez et F. F. Ferguson, *Amer. J. Trop. Med. Hyg.*, 8, 1959, p. 56.
(11) M. G. Radke, L. S. Ritchie et F. F. Ferguson, *Amer. J. Trop. Med. Hyg.*, 10, 1961, p. 370.
(12) L. Berner, *Arch. f. Mollusk.*, 92, 1963, p. 19.

(*Faculté mixte de Médecine et Pharmacie, Lab. de Parantologie*, 16, *boul. Laënnec, Rennes, I.-et-V.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Réduction de l'intermue chez* Locusta migratoria *(L.) par implantation de* pars intercerebralis. Note (*) de M. **Adrien Girardie**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'implantation de quatre *pars intercerebralis* pratiquée au début des deux derniers stades larvaires de *Locusta migratoria* provoque un raccourcissement des intermues suivantes. Ce résultat copiant une implantation répétée de glandes ventrales vérifie l'hypothèse du contrôle des glandes de mue par une hormone excitatrice sécrétée par les cellules neurosécrétrices du protocérébron.

L'implantation de glandes ventrales chez des locustes des deux derniers stades larvaires réduit la durée de l'intermue (1). Il a été démontré par électrocoagulation des cellules neurosécrétrices du protocérébron que l'activité des glandes ventrales chez *Locusta* est sous le contrôle de la *pars intercerebralis* [(2), (3)]. Nous nous sommes attaché à reproduire par des implantations de *pars intercerebralis* les effets obtenus par les greffes de glandes ventrales pour confirmer le mécanisme du contrôle de la mue classiquement admis :

Pars intercerebralis → Glandes de mue → Mue.

Les implantations de cerveaux se révèlent plus efficaces si elles sont précédées d'une dilacération de l'implant (4), des expériences préliminaires nous ont permis de retrouver ce résultat chez *Locusta*. Après prélèvement sur des adultes, la *pars intercerebralis* est déchiquetée dans une goutte de liquide physiologique « Ringer » avant d'être injectée à l'aide d'une seringue (5) dans l'abdomen ou dans la tête d'un animal récepteur. Les animaux récepteurs sont des larves grégaires des deux derniers stades larvaires (stades IV et V) âgées de 2 à 24 h, on leur implante quatre *pars intercerebralis* alors que les témoins reçoivent un fragment de tissu adipeux ou de muscle mandibulaire. Les conditions d'élevage ont déjà fait l'objet de plusieurs publications [(1), (6)].

1. *Implantation sur le stade IV.* — Les résultats de l'implantation de quatre *pars intercerebralis* sur de jeunes animaux de l'avant-dernier stade larvaire sont fournis par le tableau suivant :

	n IV.	*d* IV.	*n* V.	*d* V.
Témoins...........	49	$6,83 \pm 0,88$	37	$9,16 \pm 0,90$
Opérés............	61	$6,36 \pm 1,03$	39	$8,12 \pm 0,89$

d IV et *d* V, durée moyenne en jours des stades larvaires IV et V; *n* IV et *n* V, nombre d'animaux à partir desquels on a calculé *d* IV et *d* V.

Les opérés ont un stade IV qui est significativement plus court que celui des témoins ($t = 2,54$). Nous sommes donc amené à conclure que

notre implantation de quatre *pars intercerebralis*, faite tout au début du 4e stade larvaire, a une action immédiate : raccourcissement de la durée de l'intermue. On constate que la durée du stade V consécutif au stade IV raccourci est également réduite et la différence entre les durées moyennes de ce stade V des témoins et des opérés est hautement significative ($t = 4{,}53$). On en déduit que l'implantation de *pars intercerebralis* diminue notablement la durée des stades larvaires alors que la greffe de glandes ventrales n'a pour effet que d'avancer la mue suivante ([1]). Nos résultats s'expliquent par la production de la « brain hormone » par les cellules neurosécrétrices du protocérébron : les *pars intercerebralis* implantées apportent avec elles une certaine dose d'hormone cérébrale qui stimule les glandes ventrales à sécréter une quantité supérieure d'hormone de mue équivalant à une implantation de glandes ventrales d'où déplacement de la mue suivante. Les glandes ventrales greffées perdent rapidement leur activité n'étant pas suffisamment activées par la seule *pars intercerebralis in situ*, la provision d'hormone de mue est vite épuisée et de ce fait les autres stades larvaires ne peuvent plus être raccourcis. Les *pars intercerebralis* par contre continuent après leur implantation à produire de la neurosécrétion contenant l'hormone excitatrice des glandes ventrales d'où hyperactivité de celles-ci et surproduction continue d'ecdysone pendant la durée d'activité des *pars intercerebralis*, il en résulte que toutes les mues qui suivent l'implantation seront des mues anticipées tant que les implants garderont leur propriété de sécréter la neurohormone excitatrice. Cette hypothèse se trouve vérifiée par nos résultats expérimentaux : les deux mues postérieures à la greffe de quatre *pars intercerebralis* sont significativement avancées.

2. *Implantation sur le stade V.* — Nous avons également fait des implantations de quatre *pars intercerebralis* sur des larves au début de leur dernier stade larvaire, les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

	n V.	*d* V.
Témoins	57	$10{,}49 \pm 0{,}92$
Opérés	51	$9{,}23 \pm 1{,}08$

d V, durée moyenne en jours du stade V ; *n* V, nombre d'animaux à partir desquels on a calculé *d* V.

On voit que notre intervention a raccourci la durée du stade V en avançant la mue de métamorphose : la différence de *d* V témoins et de *d* V opérés est hautement significative ($t = 6{,}42$). Cette série d'expériences confirme celle pratiquée sur le stade IV à savoir que l'implantation de *pars intercerebralis* réduit la durée des intermues suivantes.

La destruction des centres neurosécréteurs du protocérébron sur des larves de *Locusta* est suivie d'un arrêt du développement de ces animaux ([3]), résultats analogues à ceux obtenus par ablation des glandes ventrales ([1]), nous venons de démontrer que l'implantation de *pars intercerebralis* au

même titre que l'implantation de glandes ventrales permet de produire des mues anticipées. Ces faits démontrent sans ambiguïté que chez *Locusta* l'activité des glandes ventrales contrôlant le déroulement des phénomènes de la mue est sous l'étroite dépendance de la *pars intercerebralis* comme elle l'est chez la généralité des Insectes.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) M. C. STRICH-HALBWACHS, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 1, 1959, p. 483-570.
(2) A. GIRARDIE, *Proc.* 16 *Int. Congr. Zool.*, 2, 1963, p. 117.
(3) A. GIRARDIE, *J. Ins. Physiol.*, 10, 1964, p. 599-609.
(4) E. J. CLOUTIER, S. D. BECK, D. G. R. MC LEOD et D. L. SILHACEK, *Nature*, 195, 1962, p. 1222-1224.
(5) B. EPHRUSSI et G. W. BEADLE, *Amer. Nat.*, 70, 1936, p. 218-225.
(6) L. JOLY, *Thèse*, Strasbourg, 1960, 103 pages.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

BIOPHYSIQUE. — *Effet de la température sur l'intensité des raies de résonance piézoélectrique de constituants des acides nucléiques et d'acides aminés.* Note (*) de MM. **Serge Toulsky** et **Marcel Read**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'intensité des résonances piézoélectriques caractérisant des constituants d'acides nucléiques et quelques acides aminés a été observée en fonction de la température, dans une région comprise entre —196 et + 230°C. On a pu en déduire, notamment, les points de transformation de phase de tous ces composés. L'allure générale des courbes de température est très caractéristique pour tout le groupe des substances et pourra peut-être servir à l'analyse du mécanisme d'absorption piézoélectrique. L'effet de l'humidité sur les spectres a également été considéré.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons mis en évidence, dans une région comprise entre 100 et 300 MHz, des résonances piézoélectriques de toute une série de constituants des acides nucléiques et de certains acides aminés (offerts par le Docteur G. Hamoir). La Note actuelle a pour but de reprendre l'étude de certaines de ces substances, à savoir la thymidine,

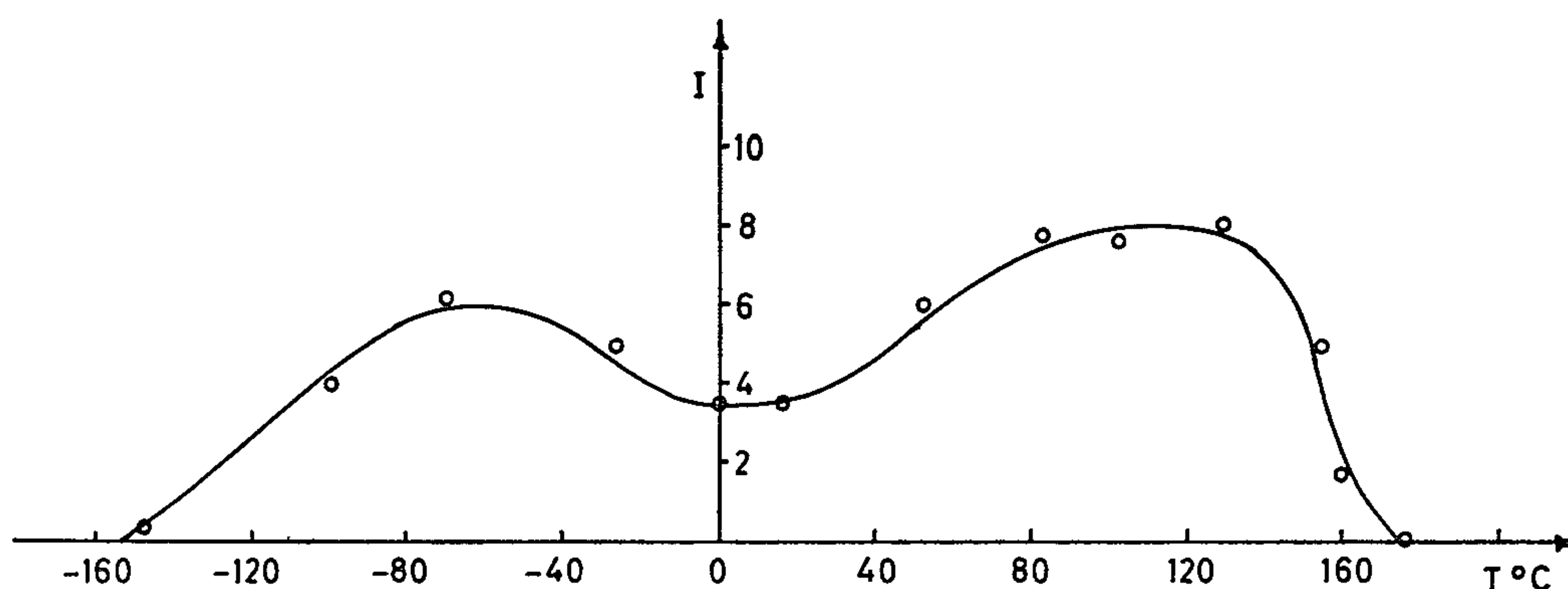


Fig. 1. — Intensité de l'absorption piézoélectrique de la thymidine en fonction de la température.

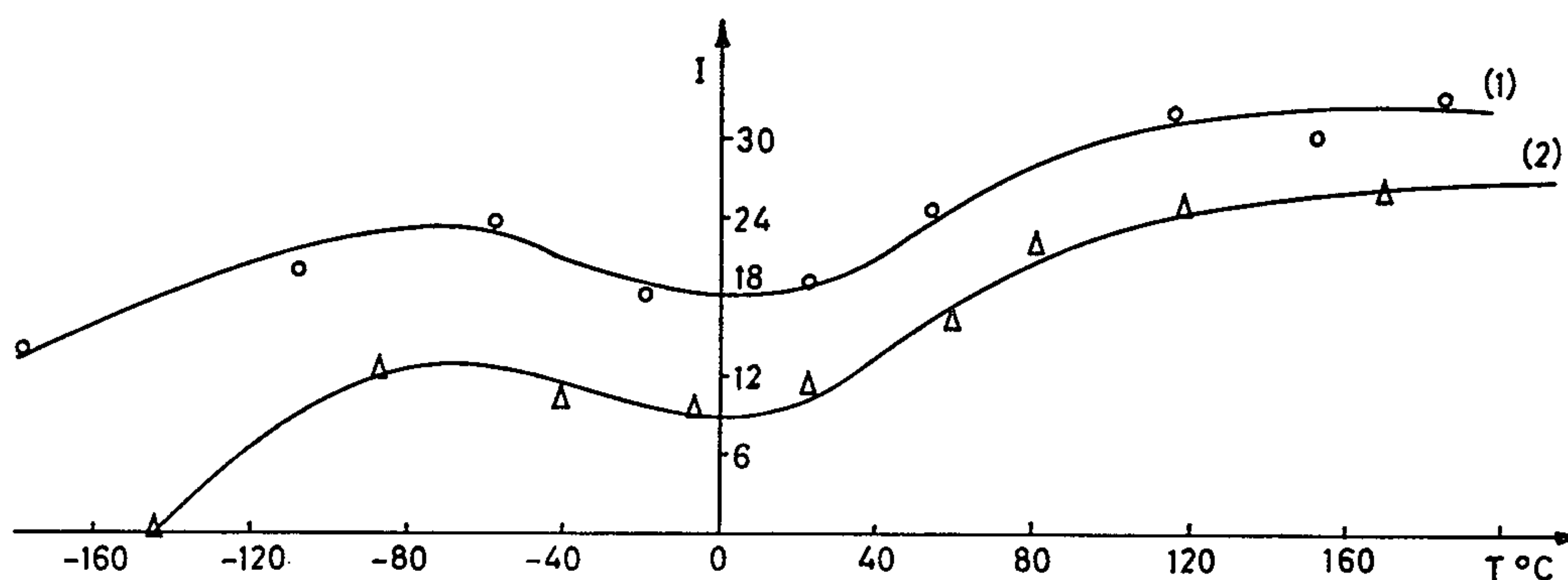


Fig. 2. — Intensité de l'absorption piézoélectrique du quartz en fonction de la température.
(1) monocristal; (2) polycristal.

le sulfate de cytidine, le glycocolle, la L-tyrosine et la DL-α-alanine, en vue d'examiner principalement les caractéristiques de l'évolution de l'intensité de leurs spectres piézoélectriques en fonction de la température. L'appareillage est identique à celui dont nous avons fait antérieurement usage ([1]) et il est constitué essentiellement par le circuit LC d'un oscillateur à superréaction fonctionnant dans la gamme de 100 à 300 MHz. Les températures

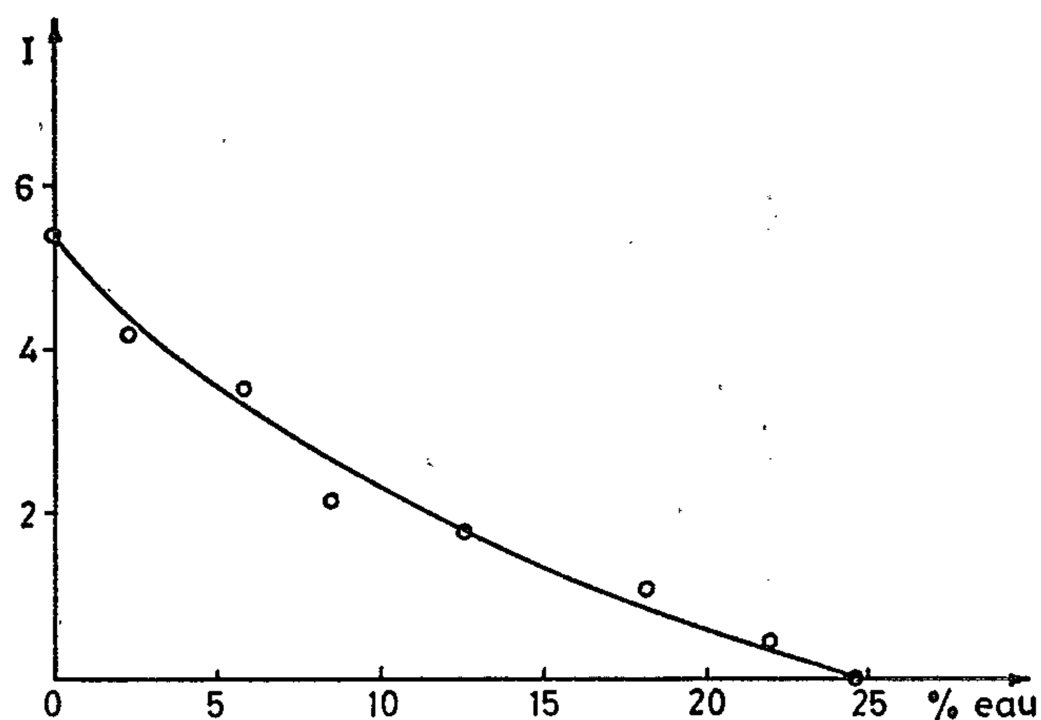


Fig. 3. — Intensité de l'absorption piézoélectrique du glycocolle en fonction du pourcentage d'eau.

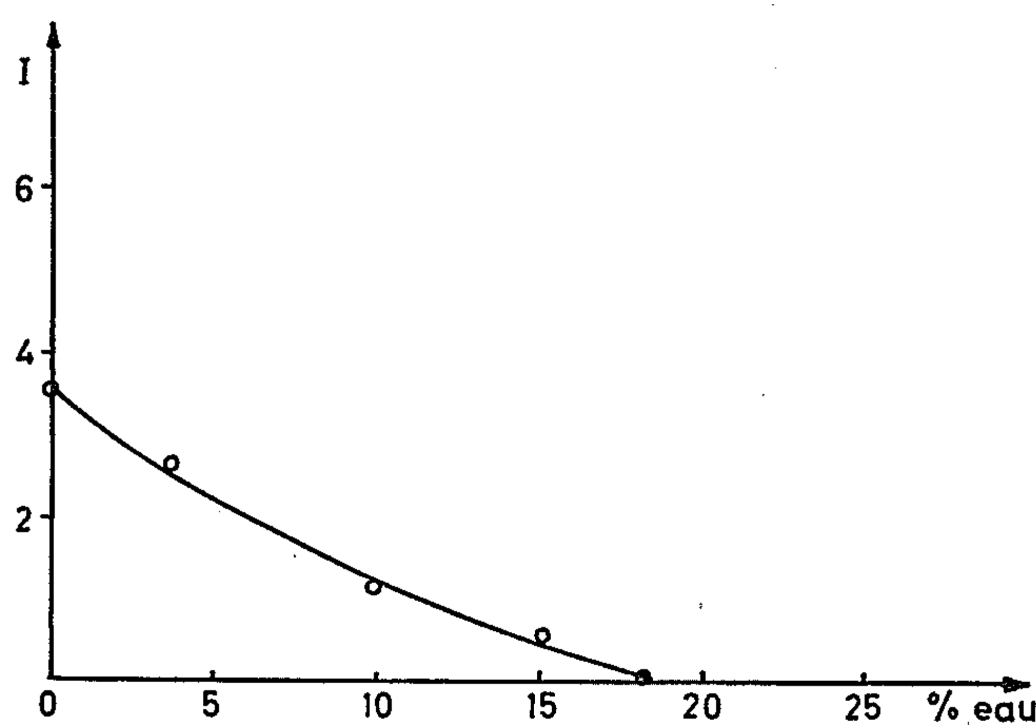


Fig. 4. — Intensité de l'absorption piézoélectrique de la cytosine en fonction du pourcentage d'eau.

de l'échantillon, dans un domaine s'échelonnant de —196 à +230°C, étaient mesurées au moyen d'un thermocouple calibré. D'une façon générale, l'intensité des spectres s'accroît d'abord lorsque la température augmente, à partir de la température ambiante, puis présente une sorte de palier, qui aboutit finalement à une diminution assez abrupte, correspondant au point de transformation de phase (point de Curie), dont on a pu montrer qu'il est indépendant de la dimension des particules constituant l'échantillon. Du côté des températures inférieures à la température ambiante, la courbe se redresse plus ou moins symétriquement et finit, après avoir franchi

un maximum, par rencontrer l'axe des abscisses. La figure 1 représente l'effet obtenu dans le cas de la thymidine. Il est à noter que l'annulation de l'intensité des raies aux basses températures dépend de la dimension des grains constituant l'échantillon. Cet effet apparaît d'ailleurs, de manière remarquable, dans le cas du quartz, ainsi que le montre la figure 2, où la courbe 1 correspond à un monocristal de dimension de l'ordre de un centimètre, tandis que la courbe 2 se rapporte à une poudre cristalline. Le point de Curie est, quant à lui, invariant. Le tableau I indique les points de Curie mesurés dans la série des composés cités, et, en outre, ceux, caractérisant le sulfate de triglycine et le chloramphénicol.

TABLEAU I.

Substances.	Points de Curie (°C).	Substances.	Points de Curie (°C).
Thymidine	178	DL-α-alanine	180
Sulfate de cytidine	163	Sulfate de triglycine	49
Glycocolle	176	Chloramphénicol	40
L-tyrosine	230		

On constate que, tandis que les substances nucléiques et les acides aminés présentent des points de Curie aux environs de 200°C, le sulfate de triglycine et le chloramphénicol, examinés à titre de comparaison, donnent lieu à des points correspondants situés seulement aux environs de 45°C. En ce qui concerne le sulfate de triglycine, la méthode classique fournit une valeur de 49°C (2), ce qui établit l'identité des effets observés de part et d'autre. Quant à l'allure remarquable de l'évolution de l'intensité, elle peut, peut-être, s'expliquer en tenant compte des conditions, en fonction de la température, de la propagation des ondes élastiques dans l'échantillon, qui devrait régir l'absorption piézoélectrique. Cette question sera traitée dans un article ultérieur.

Il nous a paru intéressant, d'autre part, d'examiner dans quelle mesure le pourcentage d'eau dans les échantillons pourrait affecter l'intensité des spectres. Dans ce but, on a ajouté des poids croissants d'eau à ceux-ci et l'on a observé, dans le cas d'une poudre cristalline de glycocolle et de cytosine, les courbes représentées dans les figures 3 et 4.

Enfin, les recherches que nous avons effectuées en vue de détecter des résonances piézoélectriques, dans des limites comprises entre 30 et 300 MHz, dans le cas des acides nucléiques hautement polymérisés, n'ont pas été jusqu'ici couronnées de succès.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) S. Toulsky et M. Read, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 7030.

(2) S. Toulsky, A. Koukouchkine et L. Blumenfeld, *Comptes rendus de Biophysique moléculaire*, éditions *Science*, Moscou, 1965, p. 41.

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

BIOCHIMIE. — *Étude de l'absorption d'oxygène apparaissant au début de la période d'induction de la photosynthèse.* Note (*) de Mme **Anne Joliot**, transmise par M. Jean Roche.

On a étudié la surconsommation d'oxygène apparaissant au début de la période d'induction de la photosynthèse. Cette surconsommation est liée à l'accumulation à la lumière d'un composé réducteur. L'oxydation de ce composé s'accompagne de la régénération d'un intermédiaire intervenant entre les deux réactions photochimiques de la photosynthèse.

Les deux réactions photochimiques du cycle photosynthétique sont liées à deux systèmes pigmentaires différents [système I et II selon la terminologie de Duysens ([1])]. Alors que le système II est directement rattaché à l'émission d'oxygène, le système I intervient au niveau de la réduction du gaz carbonique. L'hydrogène issu de la photolyse de l'eau est transféré vers les composés carbonés du cycle de Calvin. Pendant la période d'induction de la photosynthèse, où les concentrations des intermédiaires placés entre le système I et le cycle de Calvin sont limitantes, l'oxygène peut jouer le rôle d'accepteur d'hydrogène : on observe alors une surconsommation d'oxygène ou *extraoxydation*. Cette surconsommation intervient de façon beaucoup plus marquée après une illumination en rouge lointain (type système I) qu'après une illumination excitant préférentiellement le système II ([2]).

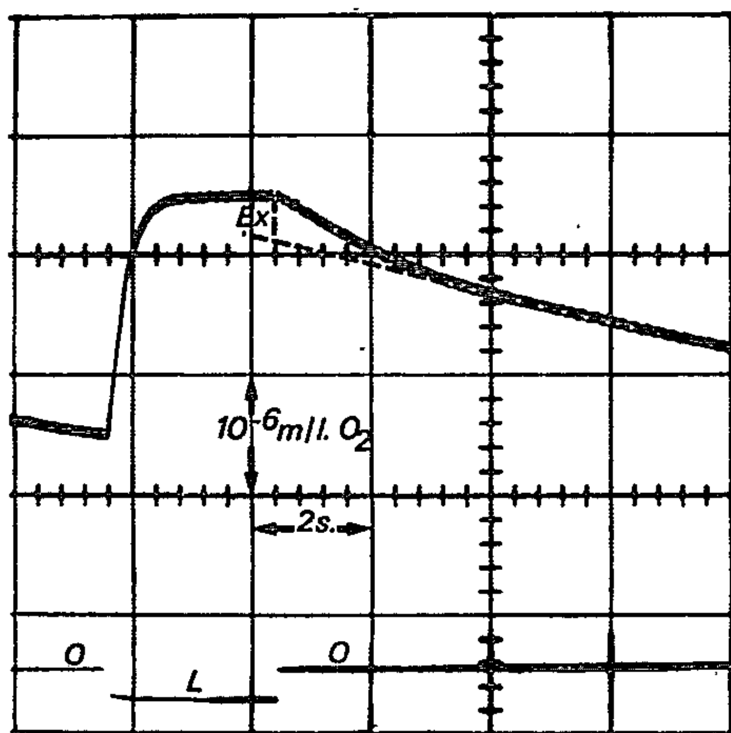


Fig. 1.

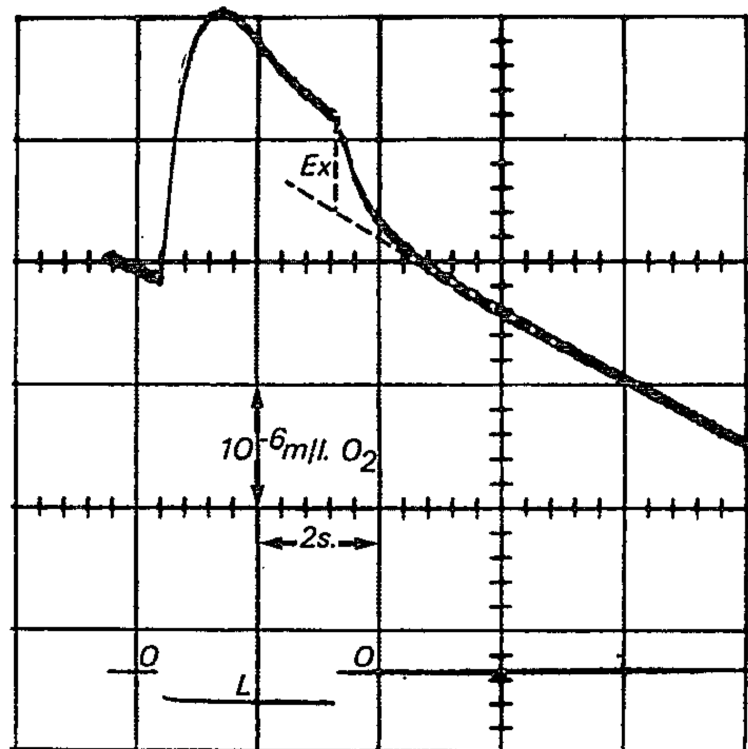


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Enregistrements oscillographiques des variations de la concentration d'oxygène en fonction du temps.

O, obscurité; L, lumière; température : 3°.

Concentration d'oxygène dans le milieu au début de l'illumination. Fig. 1 : $0{,}08 \cdot 10^{-5}$ M/l; Fig. 2 : $5{,}6 \cdot 10^{-5}$ M/l.

Quantité d'oxygène Ex consommé par extraoxydation. Fig. 1 : $Ex = 4 \cdot 10^{-7}$ M/l; Fig. 2 : $Ex = 8{,}3 \cdot 10^{-7}$ M/l.

D'autre part, Joliot ([3]) a mis en évidence sur *Chlorella* l'existence d'un jet d'oxygène intervenant au début d'une illumination de forte intensité. Le composé qui limite la quantité d'oxygène émis a été désigné par A. Ce composé prend place entre les deux systèmes photochimiques, et l'action du système I conduit à sa régénération.

Les variations de la quantité d'oxygène consommé par extraoxydation ont été mesurées chez *Chorella* en fonction de la tension extérieure d'oxygène; on s'est intéressé aux relations qui pourraient exister entre les cinétiques de reformation du composé A et celles de l'extraoxydation.

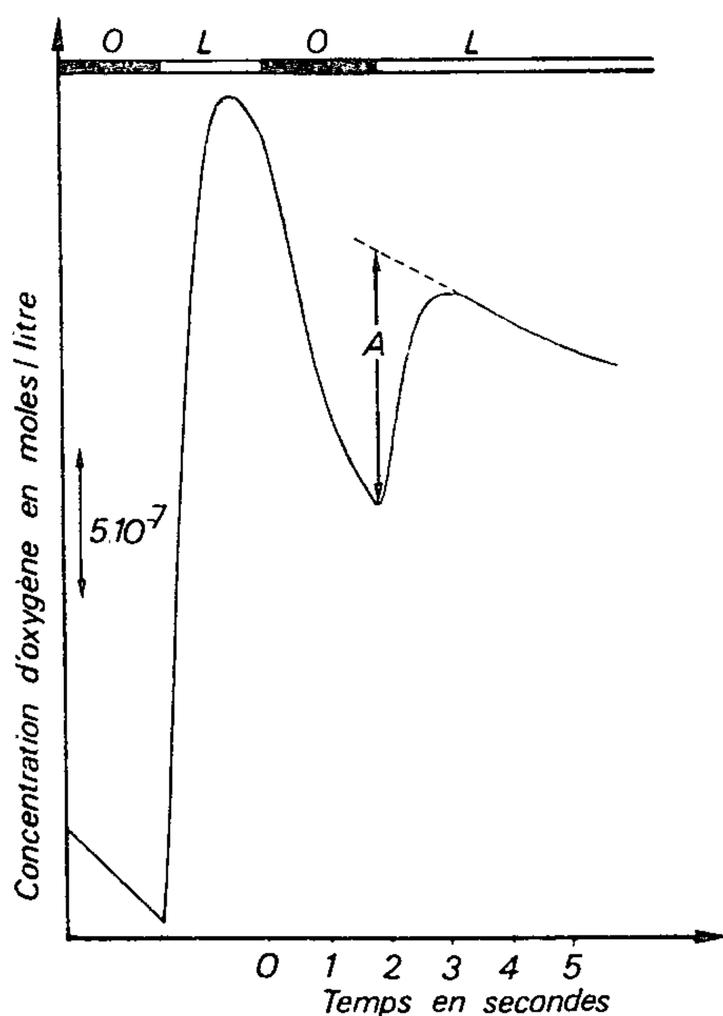


Fig. 3.

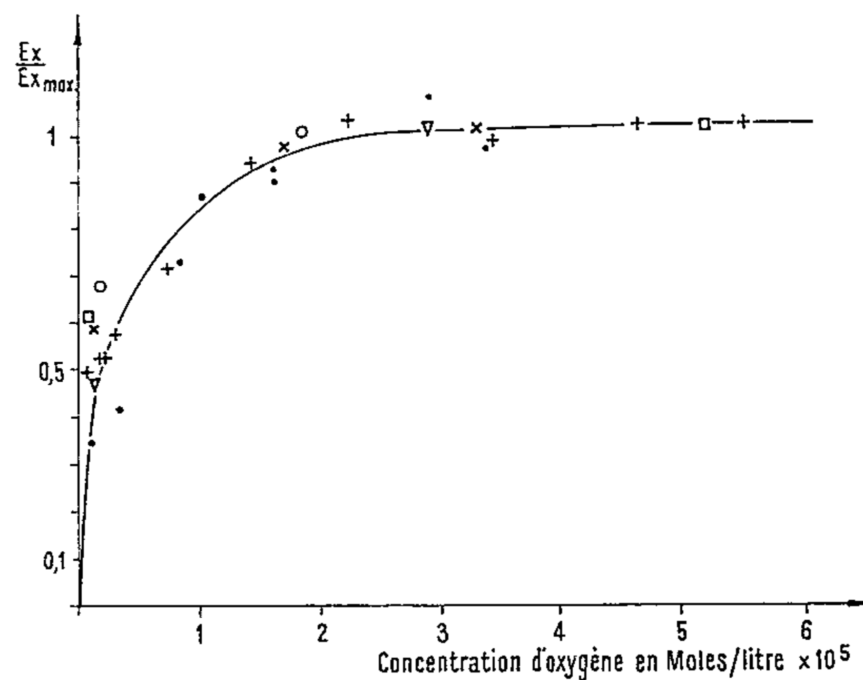


Fig. 4.

Fig. 3. — Enregistrement galvanométrique des variations de la concentration d'oxygène en fonction du temps. Température : 3°; A, quantité de composé A régénéré après 1,8 s d'obscurité.

Fig. 4. — Variation de la quantité Ex (rapportée à la valeur maximale observée à forte tension extérieure d'oxygène) en fonction de la tension extérieure d'oxygène. Température : 3°; chaque série de points (●, ○, ×, +, ▽, □) correspond à des lots d'algues différents.

1. Description du phénomène. — A la suite d'une illumination de 2 s environ, en lumière blanche saturante, on observe une surconsommation d'oxygène, dont la durée ne dépasse pas 2 à 3 s à 3° ([4]). Nous appellerons Ex la quantité totale d'oxygène consommé pendant cette phase (*fig.* 1 et 2). Cette illumination saturante de 2 s détruit la totalité du composé A présent. Après des temps d'obscurité croissants, on mesure la quantité de A reformé en établissant à nouveau le faisceau de lumière saturante (*fig.* 3).

2. Résultats expérimentaux. — *a. Extraoxydation.* — La quantité d'oxygène consommé par extraoxydation croît avec la tension d'oxygène

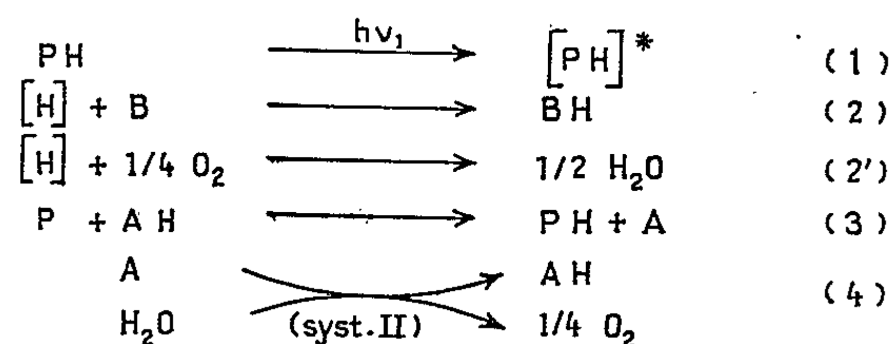
jusqu'à atteindre une valeur sensiblement constante. On a porté sur la figure 4 la courbe obtenue pour divers lots d'algues, en rapportant la quantité d'oxygène consommé à chaque tension à la valeur maximale observée à forte tension d'oxygène. La durée de vie du phénomène dépend de la tension d'oxygène : à faible tension extérieure (*fig.* 1 : $0{,}08 . 10^{-5}$ M/l), la durée de vie est environ deux fois plus grande qu'à forte tension (*fig.* 2 : $5{,}6 . 10^{-5}$ M/l).

b. Cinétiques de régénération de A *en fonction de la tension extérieure d'oxygène* (*fig.* 5). — Cette expérience a été réalisée à trois tensions d'oxygène. La régénération à l'obscurité du composé A présente deux phases distinctes : 1° une phase de montée rapide, durant environ 3 s à basse température; 2° une phase de reformation beaucoup plus lente se prolongeant près de 1 mn dans ces conditions.

La phase rapide de la courbe de régénération ne présente pas de variations significatives en fonction de la tension extérieure d'oxygène; la durée de cette phase est voisine de la durée de vie de l'extraoxydation. Enfin, le rapport de la quantité de composé A reformé pendant la phase rapide (segment *a*, *fig.* 5) à la valeur maximale Ex mesurée au cours de la même expérience est légèrement inférieur à 1 (voir *fig.* 5). On retrouve un rapport voisin de l'unité pour les divers lots d'algues utilisés, alors que les valeurs absolues de A reformé et de Ex sont susceptibles de varier.

3. Interprétation. — L'illumination saturante conduit à la formation d'un composé réducteur (puisqu'il réagit avec l'oxygène). Ce composé est à concentration maximale à la fin du jet initial. La disparition de ce réducteur s'accompagne de la régénération de la forme oxydée de A, et à l'obscurité, cette réoxydation est limitée par la quantité de réducteur formé.

Ces différents résultats s'intègrent de façon satisfaisante dans le schéma suivant élaboré par Joliot [3] :



Réaction (1) : le complexe photochimique du système I, PH est probablement identifiable au composé P_{700} mis en évidence par Kok [5]; la forme activée PH de ce complexe peut céder l'hydrogène selon deux voies compétitives :

Réaction (2) : en réagissant avec l'accepteur B, voie normale de transfert vers les réactifs du cycle de Calvin;

Réaction (2') : en réagissant avec l'oxygène présent;

Réaction (3) : parallèlement, le produit photochimique P réoxyde le composé AH formé par l'illumination initiale. Cette réaction correspondrait à la phase rapide de régénération de A. Aux fortes tensions d'oxygène, la vitesse de la réaction (2) devient petite devant celle de la réaction (2′), ce qui explique que le rapport entre la quantité d'oxygène consommé par extraoxydation à la quantité de A reformé pendant le même temps tende vers 1; en réalité, ce rapport est toujours inférieur à l'unité, la vitesse de la réaction (2) n'étant jamais négligeable. L'indépendance de la cinétique de régénération de A par rapport à la tension extérieure d'oxygène conduit

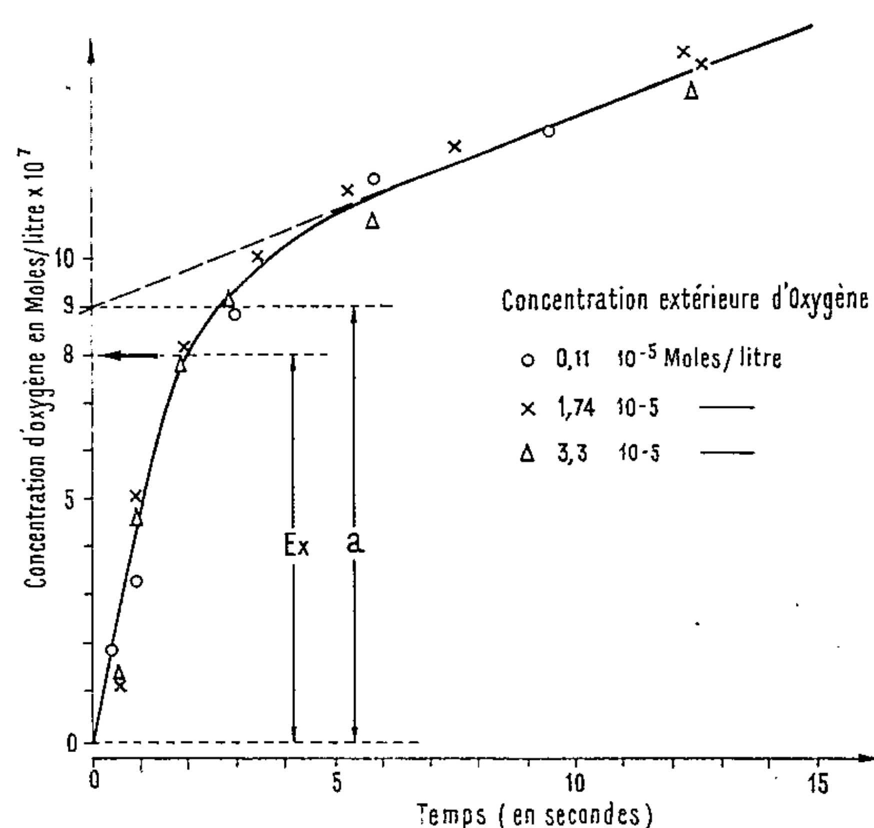


Fig. 5. — Cinétique de régénération du composé A à l'obscurité à différentes tensions d'oxygène.

a, quantité de composé A régénéré pendant la phase rapide; Ex, valeur maximale de la quantité d'oxygène consommé par extraoxydation pour le même lot d'algues; température : 3°.

à supposer que la réaction (3) est une étape limitante, alors que les cinétiques de l'extraoxydation [réaction (2′)] s'accélèrent quand la tension s'élève. Dans l'expérience présentée (*fig.* 5) la quantité de A régénéré pendant la phase rapide est voisine du 1/500 de la concentration de chlorophylle; si l'on admet qu'il faut 4 molécules de P par molécule d'oxygène absorbé, la concentration du complexe photochimique P sera de l'ordre de 1/125 de la concentration de chlorophylle présente.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) L. N. M. Duysens et J. Amesz, *Biochim. Biophys. Acta*, 64, 1962, p. 243.
(2) C. S. French et D. C. Fork, *Carnegie Inst. of Washington*, Year Book, 60, 1961, p. 351.
(3) P. Joliot, *Biochim. Biophys. Acta*, 102, 1965, p. 116-132.
(4) P. Joliot, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 570.
(5) B. Kok, B. Cooper et L. Yang, in *Microalgea and Photosynthesis Bacteria*, The University of Tokyo Press, 1963, p. 373.

(*Institut de Biologie Physico-Chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris 5e.*)

BIOCHIMIE. — *Sur un nouvel acide aminé naturel, la N-méthyl O-méthyl-L-sérine isolée des mycosides de* Mycobacterium butyricum *et* Mycobacterium avium (1). Note (*) de Mme **Erna Vilkas**, MM. **Antonio Rojas** et **Edgar Lederer**, présentée par M. Jean Roche.

Les mycosides de *M. butyricum* et de *M. avium* contiennent un acide aminé qui ne réagit que faiblement à la ninhydrine, dans les conditions usuelles. Il s'agit de la N-méthyl O-méthyl-L-sérine.

Les mycosides sont des glycolipides, ou des peptidoglycolipides caractéristiques de certaines souches de Mycobactéries [(2), (3)]. Le mycoside C de *M. avium* renferme une partie peptidique contenant une molécule de D-phénylalanine, deux molécules de D-*allo*-thréonine et deux molécules de D-alanine (4).

Nous avons trouvé que *M. butyricum* contient un peptidoglycolipide chimiquement semblable au mycoside C de *M. avium.* L'hydrolyse acide donne *quatre* acides aminés, dont une mole de D-phénylalanine, une de D-*allo*-thréonine et une de D-alanine, un acide gras $C_{20}H_{56}O_3$ et environ deux moles de 6-désoxy-sucres. La structure détaillée de cette substance sera décrite dans une autre communication (5).

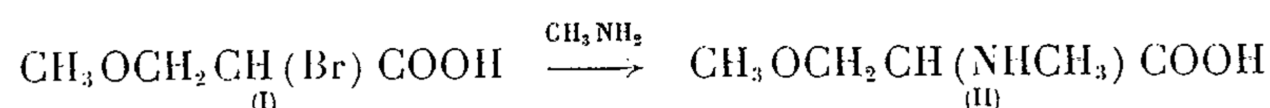
La chromatographie sur papier d'un hydrolysat du mycoside de *M. butyricum* a permis d'isoler le quatrième acide aminé, qui ne réagit que faiblement à la ninhydrine dans les conditions usuelles. Cependant, en utilisant le solvant ammoniacal, signalé par Russel (6) pour les N-méthylamino-acides et en prolongeant le temps de chauffage du chromatogramme, après la vaporisation de la ninhydrine, la substance inconnue se révèle pratiquement aussi bien que les autres acides aminés.

L'électrophorèse sur papier (Whatman 3 MM, tampon : pyridine-acide acétique, pH 6,4, 3 h 20 mn, 300 V) montre qu'il s'agit d'un acide aminé neutre.

La présence, dans le mycoside, de groupements O- et N-méthyle, ainsi que des indications fournies par la spectrométrie de masse (mesures du Docteur M. Barber et de M. W. A. Wolstenholme, A. E. I., Manchester) nous ont fait penser qu'il pouvait s'agir de la N-méthyl O-méthyl-sérine déjà synthétisée par Izumiya (7).

Nous montrons ci-dessous que le « quatrième acide aminé » du mycoside de *M. butyricum* est effectivement la N-méthyl O-méthyl-sérine; sa configuration est L. Le même acide aminé se trouve aussi dans des hydrolysats du mycoside C brut de *M. avium.*

Synthèse de la N-méthyl O-méthyl-sérine racémique. — Nous avons suivi la technique décrite par Carter et West ([8]) pour préparer la O-méthyl-sérine à partir de l'acrylate de méthyle; au lieu de faire agir l'ammoniaque sur l'acide α-bromo, β-méthoxypropionique (I), nous avons utilisé la méthylamine,



$$\underset{(I)}{CH_3OCH_2CH(Br)COOH} \xrightarrow{CH_3NH_2} \underset{(II)}{CH_3OCH_2CH(NHCH_3)COOH}$$

Le produit de synthèse (II) est purifié par chromatographie préparative sur papier (Whatman n° 3, isopropanol-acide acétique-eau, 6 : 3 : 1, 18 h) et ensuite recristallisé à partir d'éthanol-acétone; on obtient des lamelles incolores qui se subliment vers 150° et fondent à 203-205° avec décomposition ([9]). Analyse : $C_5H_{11}NO_3$, 1/2 H_2O, calculé %, C 42,2; H 8,4; N 9,8; (O) CH_3 10,5; (N) CH_3 10,5; trouvé %, C 42,0; H 8,3; N 9,8; (O) CH_3 10,4; (N) CH_3 10,7.

Le spectre de R. M. N., mesuré dans l'eau lourde, montre un pic à 159 c/s correspondant à un $>N—CH_3$ et un pic à 197 c/s correspondant à un $—O—CH_3$. Le spectre de masse de l'ester méthylique de la N-méthyl O-méthyl-sérine (mesuré par le Docteur B. C. Das avec un MS 9 à introduction directe) permet d'observer un très faible pic de masse à *m/e* 147 et deux pics importants à M-45 (*m/e* 102) correspondant à



$$CH—CO_2CH_3 \;\; \overset{\oplus}{=}NHCH_3$$

et à M-59 (*m/e* 88) correspondant à la structure



$$CH_2(OCH_3)—CH\overset{\oplus}{=}NHCH_3.$$

Isolement du « quatrième acide aminé ». — Le « quatrième acide aminé » a été isolé à partir de l'hydrolysat total des mycosides de *M. butyricum* et de *M. avium* [HCl 6 N à 105° pendant 8 h ([10])]. La chromatographie préparative sur papier Whatman n° 3 dans l'isopropanol-acide acétique-eau (6 : 3 : 1) permet de séparer le mélange phénylalanine + quatrième acide aminé des deux autres acides aminés : *allo*-thréonine et alanine. Après élution, une seconde chromatographie préparative dans l'acétate d'éthyle-acide acétique-eau (3 : 1 : 3) permet d'obtenir la substance à l'état chromatographiquement pur ([11]).

Le spectre de masse de l'ester méthylique mesuré avec une très faible quantité de substance ne montre pas de pic de masse; les deux pics principaux sont à M-45 (*m/e* 102) et M-59 (*m/e* 88) comme dans la substance synthétique.

Comparaison de l'acide aminé naturel avec la substance synthétique. — L'acide aminé naturel, ainsi isolé, est cochromatographié avec la N-méthyl O-méthyl-sérine synthétique (II) : dans cinq solvants différents le comportement chromatographique est identique (*voir* tableau).

R_f *de la N-méthyl O-méthyl DL-sérine synthétique* (II) *et du « quatrième acide aminé » de* M. butyricum.

Solvants.	Allothr.	ala.	phe.	N-méthyl-O-méthyl-sérine (II).	4e acide aminé.	Mélange.
1° Isopropanol-acide acétique-eau (6 : 3 : 1)	0,35	0,45	0,78	0,80	0,80	0,80
2° Acétate d'éthyle-acide acétique-eau (3 : 1 : 3)	0,14	0,19	0,49	0,29	0,29	0,29
3° Butanol-acide acétique-pyridine-eau (30 : 6 : 24 : 20)	–	0,32	0,66	0,43	0,43	0,43
4° Butanol-éthanol-eau (5 : 1 : 4)	–	0,10	0,37	0,19	0,19	0,19
5° Butanol tert.-ammoniaque conc.-eau (20 : 1 : 4)	–	0,28	0,52	0,36	0,36	0,36

L'ester méthylique de l'acide aminé naturel, chromatographié en phase gazeuse (appareil Chromagaz-CGL Profit, muni d'un détecteur à ionisation de flamme; gaz vecteur : azote; pression : 0,6 kg; colonne de cuivre : longueur, 2 m, diamètre, 0,25 mm; Apiezon L 20 % sur célite traitée par l'hexaméthyldisilazane; température à la sortie : 145°) a le même temps de rétention que l'ester méthylique de la substance synthétique.

Les dérivés N-2.4-dinitrophényles de l'acide naturel et de l'acide synthétique préparés selon Sanger ([12]), chromatographiés en couche mince (silicagel Merck; chloroforme-alcool benzylique-acide acétique, 70 : 30 : 3) ont le même R_f : 0,74.

D'après ces résultats, le nouvel acide aminé, isolé à partir du mycoside de *M. butyricum*, a la structure d'une N-méthyl O-méthyl-sérine (II). La substance naturelle est faiblement dextrogyre, en solution aqueuse; l'addition de HCl augmente la dextrorotation; ceci indique que la substance a la configuration L ([13]). Le composé naturel n'est oxydé ni par la L-aminoacide oxydase de *Crotalus adamanteus*, ni par la D-aminoacide oxydase de rein de Porc ([14]).

(*) Séance du 8 novembre 1965.

([1]) 84e Communication sur les constituants des Mycobactéries, 83e Communication, *voir* J. Krembel et A. H. Étémadi, *Bull. Soc. Chim. biol.* (sous presse).

([2]) D. W. Smith, H. M. Randall, M. Gastambide-Odier et A. L. Koevoet, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 69, 1957, p. 145.

([3]) D. W. Smith, H. M. Randall, A. P. Mac Lennan et E. Lederer, *Nature*, 186, 1960, p. 887.

([4]) M. Chaput, G. Michel et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 78, 1963, p. 329.

([5]) E. Vilkas, A. Rojas, B. C. Das, W. A. Wolstenholme et E. Lederer, *Tetrahedron* (sous presse).

([6]) J. Russel, *J. of Chromatography*, 4, 1960, p. 251.

([7]) N. Izumiya, *J. Chem. Soc. Jap.*, 71, 1950, p. 214; *Kyushu Mem. Med. Sc.*, 3, 1952, p. 1; *C. A.*, 47, 1953, p. 9264.

([8]) H. E. Carter et H. D. West, dans *Org. Synthesis* coll., III, 1955, p. 774, Wiley and Sons, New York.

([9]) Chauffage lent au bloc Kofler. Izumiya ([7]) indique F 233°; en chauffant rapidement sous le microscope on obtient 228-230°.

([10]) L'hydrolyse acide prolongée (48 h) conduit à la déméthylation partielle de l'acide étudié; en effet, la N-méthyl O-méthyl-sérine synthétique soumise à ce traitement donne environ 35 % de N-méthyl-sérine.

([11]) Rdt : environ 3 à 5 % du mycoside.

([12]) F. SANGER, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 507 et 40, 1946, p. 261.

([13]) J. P. GREENSTEIN et M. WINITZ, *Chemistry of the Amino acids*, Vol. III, p. 2758 (Academic Press, New York, 1961).

Les valeurs de $[\alpha]_D$ trouvées (+ 4° dans l'eau, + 8° dans HCl dilué) sont très approximatives, car nous n'avions que 3 mg de substance à notre disposition).

([14]) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U. S. Public Health Service), Grant AI-02838.

(Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne.)

BIOCHIMIE. — *Action de quelques antibiotiques sur la stimulation de la biosynthèse acellulaire de l'hémoglobine par les acides ribonucléiques de réticulocytes et de foie.* Note (*) de M. **Jacques Kruh**, présentée par M. Robert Debré.

Le RNA de réticulocytes et de foie ainsi qu'une fraction de cet RNA sédimentant entre 4 et 16 s stimulent la synthèse acellulaire de l'hémoglobine. Le chloramphénicol, et à un moindre degré, la tétracycline et l'érythromycine, empêchent cette stimulation. Ces résultats s'expliquent par la présence dans les préparations de RNA, d'acide ribonucléique messager spécifique de l'hémoglobine.

Nous avons montré précédemment que le RNA de réticulocytes [1] et de foie [2], ainsi qu'une fraction de cet RNA qui sédimente entre 4 et 16 s, et que nous avons appelé RNA III [[3], [4]], stimulent la synthèse de l'hémoglobine par un système acellulaire de réticulocytes. Nous avons admis que ces préparations contenaient du RNA messager spécifique de l'hémoglobine. Il est intéressant d'observer l'action de quelques antibiotiques sur cette stimulation pour éprouver cette hypothèse et pour étudier le mode d'action de ces antibiotiques sur un système d'origine animal.

Le chloramphénicol inhibe la synthèse protéique chez les microorganismes [5] mais non dans les cellules animales [6]. Rendi et Ochoa ont émis l'hypothèse que cet antibiotique empêchait la combinaison du RNA messager avec les ribosomes [7], la différence apparente de comportement étant due à la durée de vie relativement longue du RNA messager dans les cellules animales. Cette hypothèse a été récemment reprise dans les travaux portant sur des ribosomes de réticulocytes préincubés [8] et sur des extraits d'*E. Coli* [9].

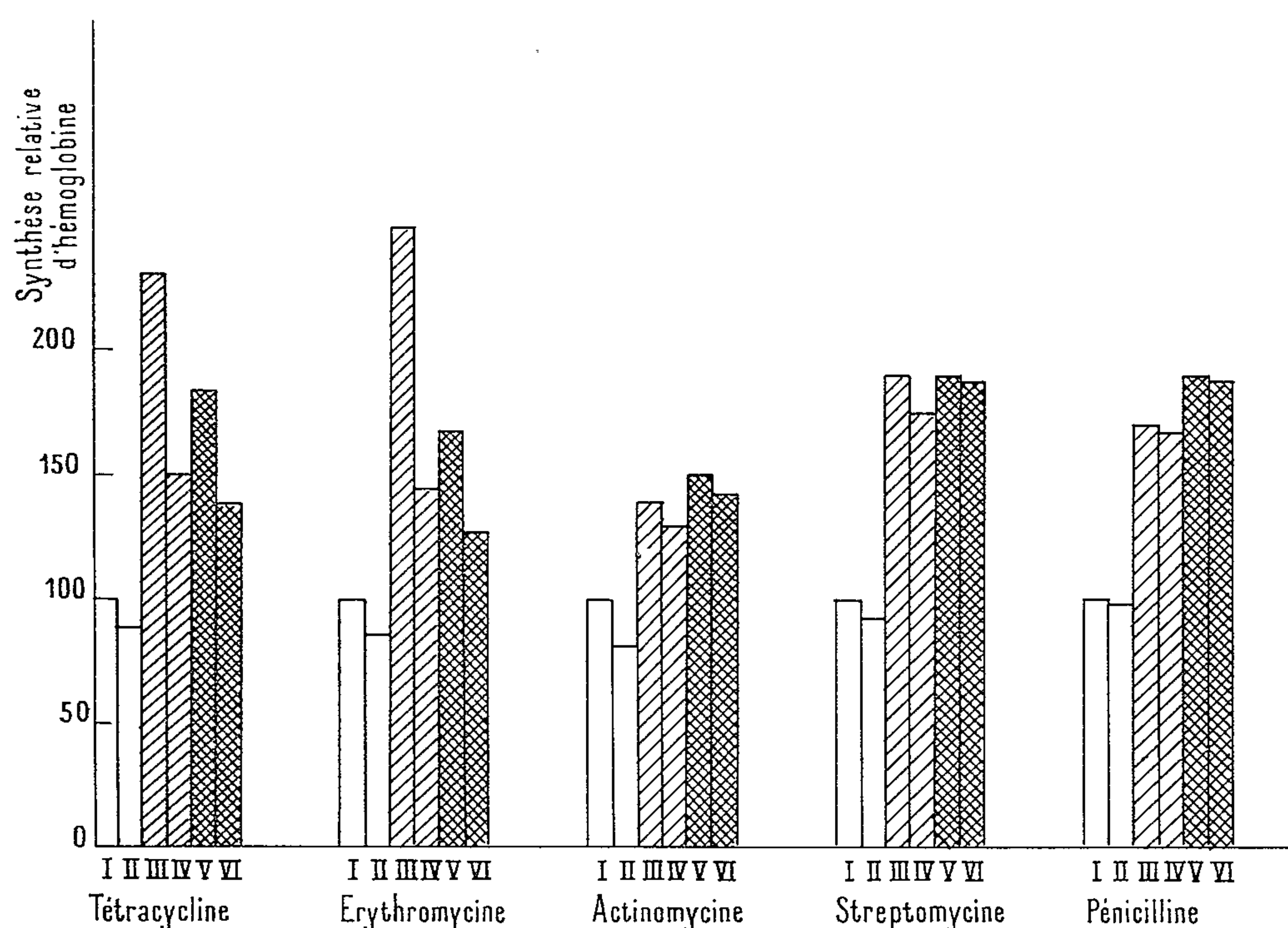
TABLEAU I.

Action du chloramphénicol sur la synthèse acellulaire de l'hémoglobine en présence et en absence de RNA.

Incubation.	Hémoglobine c. m.							
	RNA total réticulocytes 1 mg [1].		RNA total de foie 1 mg [2].		RNA III réticulocytes 250 μg [3].		RNA III de noyaux de foie 250 μg [4].	
Témoin	24 900	23 400	28 800	23 400	23 900	24 600	4 450	24 600
+ chloramphénicol	23 600	19 450	24 000	19 450	21 900	23 750	4 120	23 750
+ RNA	39 000	34 300	44 500	33 400	37 700	40 600	6 995	37 400
+ RNA + chloramphénicol	23 400	22 800	32 200	20 800	22 900	25 450	4 280	25 800

Les réticulocytes proviennent de lapins traités par la phénylhydrazine. Les milieux d'incubation comprennent : ribosomes et enzyme pH 5 de réticulocytes, 2 μmoles ATP, 25 μmoles créatine phosphate, 200 μg créatine kinase, 0,25 μmole GTP, 0,5 μmole ^{14}C-leucine, 0,2 μmole chloramphénicol. On incube 1 h à 37° et l'on prépare l'hémoglobine par électrophorèse sur amidon après addition de 35 mg d'hémoglobine servant d'entraineur [1] [2] [3] [4].

Dans ce travail nous confirmons la stimulation de la synthèse acellulaire de l'hémoglobine par chacune des quatre préparations de RNA. L'addition du chloramphénicol au milieu d'incubation empêche cette stimulation (tableau I). Le chloramphénicol inhibe légèrement la synthèse de l'hémoglobine en absence du RNA ajouté, ce qui peut être expliqué par la présence du RNA dans la fraction soluble du système acellulaire [([10]), ([11])]. La tétracycline et l'érythromycine ont une activité



Effet de différents antibiotiques
sur la synthèse acellulaire d'hémoglobine en absence et en présence de RNA.

Colonnes blanches :

I, incubation témoin, 100 %;

II, incubation en présence d'antibiotique, moyenne de quatre expériences.

Colonnes hachurées :

III, incubation en présence de RNA total de réticulocytes moyenne de deux expériences;

IV, incubation en présence de RNA total de réticulocytes et d'antibiotique, moyenne de deux expériences.

Colonnes noires :

V, incubation en présence de RNA total de foie, moyenne de deux expériences;

VI, incubation en présence de RNA total de foie et d'antibiotique, moyenne de deux expériences.

Antibiotiques ajoutés : tétracycline, érythromycine, streptomycine : 0,2 μmole/ml. Actinomycine : 20 μg/ml. Pénicilline : 10 000 U/ml.

comparable en présence de RNA de réticulocytes et de foie, mais leur action empêchante sur la stimulation est moins totale qu'avec le chloramphénicol (*fig.* 1), l'actinomycine (Merck, Sharpe et Doehm) qui empêche

la synthèse du RNA messager ([12]) est, comme on pouvait le prévoir, sans action sur le système étudié. La pénicilline et la streptomycine sont également sans action. Ces résultats peuvent s'expliquer en admettant que le RNA total de réticulocytes et de foie ainsi que la fraction de ces RNA qui sédimente entre 4 et 16 s contiennent du RNA messager spécifique de l'hémoglobine et que le chloramphénicol, la tétracycline et l'érythromycine empêchent la combinaison du RNA messager avec les ribosomes sans empêcher le fonctionnement du RNA déjà fixé sur les ribosomes.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

([1]) J. Kruh, J. C. Dreyfus et G. Schapira, *Biochim. Biophys. Acta*, 87, 1964, p. 253.
([2]) J. Kruh, J. C. Dreyfus et G. Schapira, *Biochim. Biophys. Acta*, 91, 1964, p. 494.
([3]) J. Kruh, G. Schapira, J. Lareau et J. C. Dreyfus, *Biochim. Biophys. Acta*, 87, 1964, p. 669.
([4]) J. Kruh, J. C. Dreyfus et G. Schapira, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).
([5]) E. F. Gale et J. P. Folkes, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 493.
([6]) G. von Ehrenstein et F. Lipmann. *Proc. nat. Acad. Sc.*, Washington, 47, 1961, p. 941.
([7]) R. Rnedi et S. Ochoa, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 3711.
([8]) A. S. Weisberger, S. Wolfe et S. Armentrout, *J. exp. Med.*, 120, 1964, p. 161.
([9]) Z. Kucan et F. Lipmann, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 516.
([10]) J. Kruh, J. Rosa, J. C. Dreyfus et G. Schapira, *Biochim. Biophys. Acta*, 49, 1961, p. 509.
([11]) G. Schapira, P. Padieu, N. Maleknia, J. C. Dreyfus et G. Schapira, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2221.
([12]) L. H. Goldberg, M. Rabinowitz et E. Reich, *Proc. nat. Acad. Sc.*, Washington, 48, 1962, p. 2094.

(Laboratoire de Recherches de Biochimie médicale, Hôpital des Enfants Malades, 149, rue de Sèvres, Paris, 15e.)

ENZYMOLOGIE. — *Étude de l'autolyse des parois de* Listeria monocytogenes. Note (*) de M[lle] **Regina Tinelli**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Les parois de *Listeria monocytogenes*, souches IP 106 A et NCTC 10357, possèdent un système enzymatique provoquant leur lyse totale à pH légèrement alcalin. Cette lyse est accompagnée de l'apparition de groupements —NH_2 terminaux appartenant à l'alanine indiquant donc que le système enzymatique responsable contient une amidase.

Listeria monocytogenes, agent des listerioses humaine et animale, est cultivée en milieu liquide (bouillon de viande et foie glucosé à 10 %) agité à 37°C. Les parois sont préparées par désintégration mécanique, à l'aide de billes de verre dans un appareil de Mickle, des bactéries récoltées

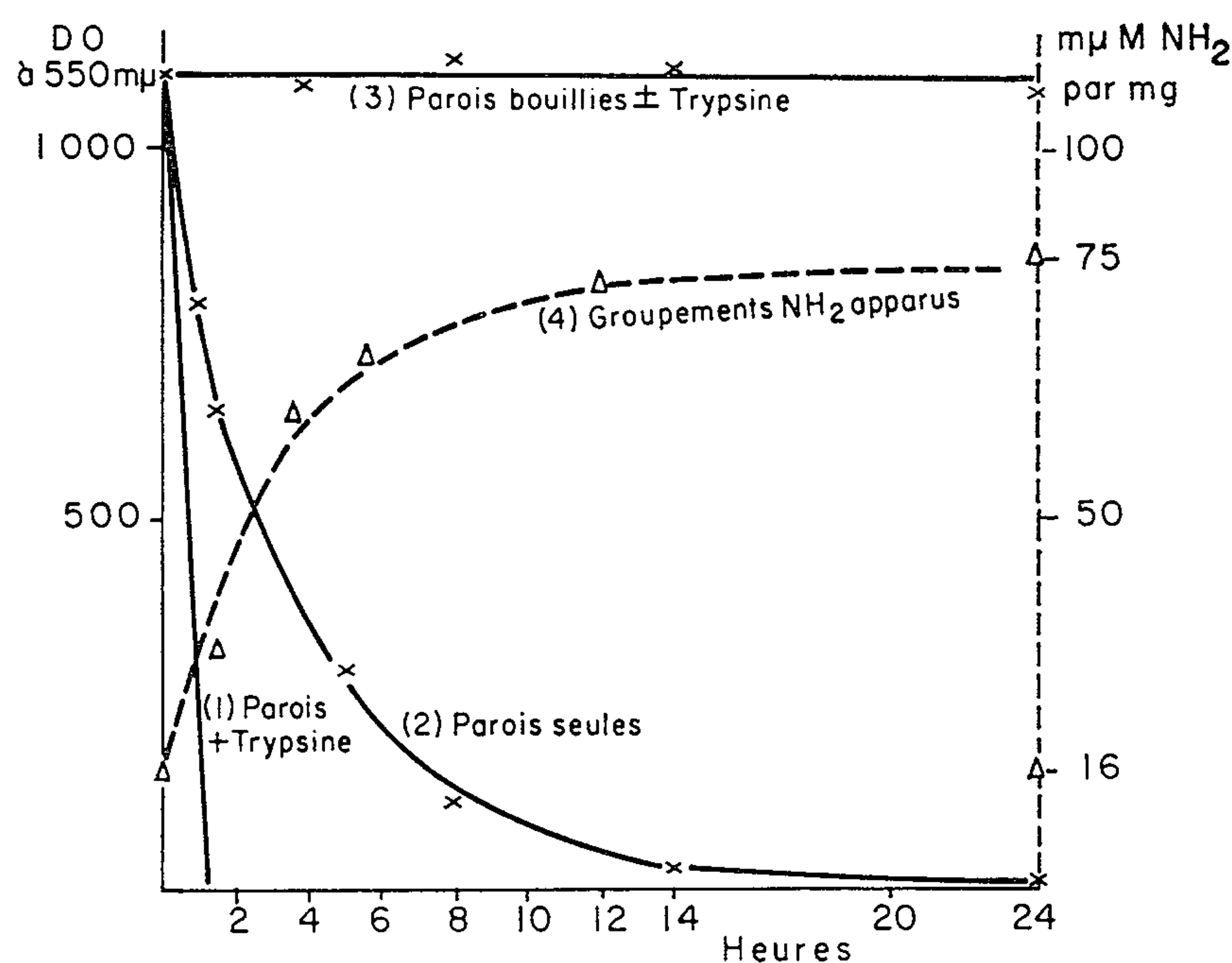


Fig. 1.

en phase exponentielle de croissance et purifiées par centrifugations différentielles à basse température. Elles sont constituées par plusieurs polymères : un acide ribitol-techoïque, un polyoside contenant principalement du rhamnose et le glycopeptide contenant acide diaminopimélique (méso), lysine, acide aspartique, acide glutamique, glycine, alanine, glucosamine et acide muramique [1].

Mises en suspension dans une solution tamponnée à pH 7,8-8, elles se solubilisent plus ou moins rapidement à 37°C. Le système enzymatique autolytique reste associé aux parois durant leur purification mais son

activité diminue lentement au fur et à mesure des lavages; toutefois, après 10 lavages, alors que les parois apparaissent pures aux examens optique et chimique, ce système est encore très actif (*fig.* 1, courbe 2). La trypsine augmente considérablement l'activité de l'enzyme (*fig.* 1, courbe 1). Un chauffage des suspensions aqueuses de parois, pendant 5 mn à 100°C, inhibe totalement l'autolyse (*fig.* 1, courbe 3); la trypsine seule est sans effet sur la lyse des parois inactivées par ébullition.

Le surnageant d'un autolysat de parois est capable de lyser, à des degrés divers, des suspensions de parois de différentes bactéries, préalablement portées à 100°C pendant 5 mn. La figure 2 représente les cinétiques de lyse

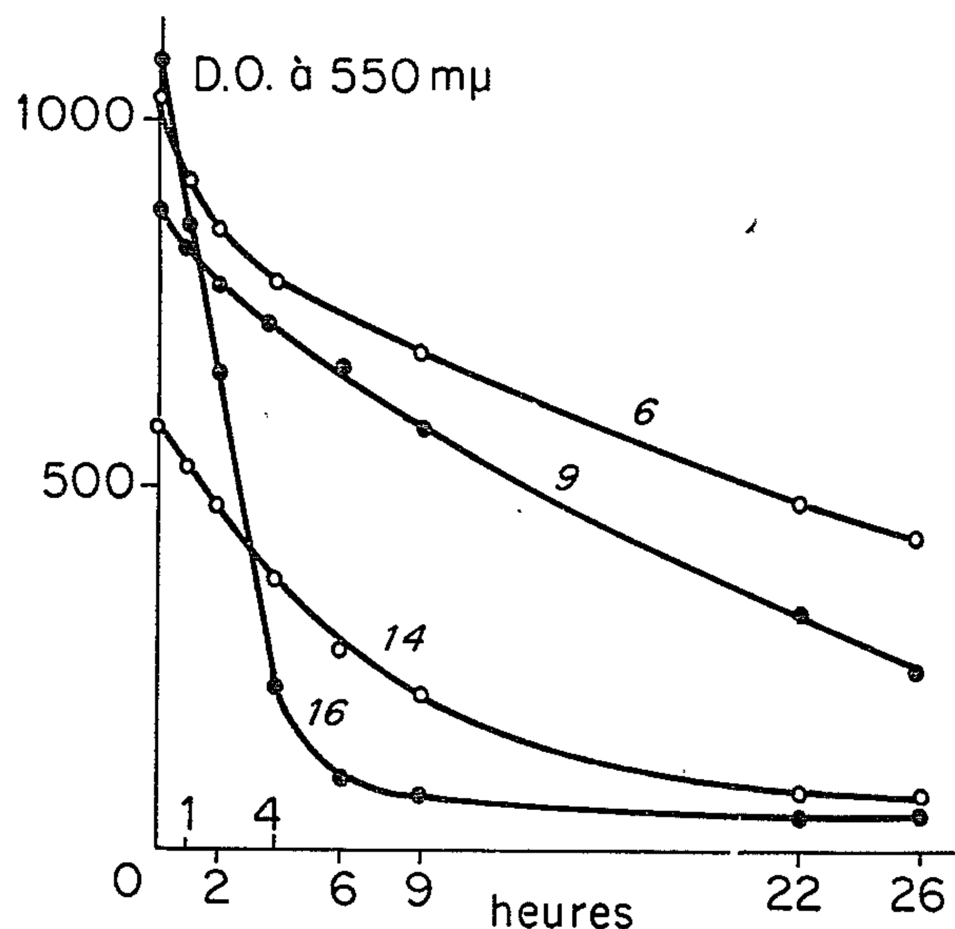


Fig. 2.

des parois de *Listeria monocytogenes* IP-A 106 (courbe 16), de *Corynebacterium anaerobium* Prévot 3471 (courbe 6), de *Clostridium histolyticum* IP 973 (courbe 9) et de *Plectridium tetani* Mikhailov 330 (courbe 14) ([1]), par le surnageant d'un autolysat de parois de *L. monocytogenes* NCTC 10357.

Après désintégration sonnique des bactéries à 9 000 kc dans un appareil Raythéon et centrifugation à 12 000 × *g*, l'activité lytique est retrouvée dans le culot.

Dans le cas de l'autolyse totale des parois de *L. monocytogenes* NCTC 10357, nous avons mesuré parallèlement, en fonction du temps, le taux de lyse par diminution de la densité optique à 550 mμ et les augmentations éventuelles de groupements réducteurs par la méthode de Park et Johnson ([2]), de substances réagissant avec le réactif de Morgan-Elson ([3]), de groupements —NH_2 terminaux d'aminoacides par la réaction au dinitro-

fluorobenzène ([3]), et de groupements —COOH terminaux d'aminoacides par hydrazinolyse [([4]), ([5])].

Nous avons observé une augmentation uniquement du nombre de groupements $—NH_2$ terminaux, augmentation de l'ordre de 60 mμ moles, exprimées en alanine, par milligramme de parois autolysées (*fig.* 1, courbe 4).

Les aminoacides liés à cette apparition de groupements $—NH_2$ ont été identifiés et dosés, par comparaison, dans les parois natives inactivées par ébullition et dans l'autolysat. Ces dosages, effectués après séparation par chromatographie sur couche mince de silice des dérivés dinitrophénylés ([6]), ont montré une augmentation de la seule alanine. Cette libération d'alanine n'étant accompagnée d'aucune apparition de nouveaux groupements —COOH libres d'aminoacides, il semble donc, bien que nous n'ayons pas encore montré qu'il s'agit de l'isomère L-alanine, que l'enzyme responsable de l'autolyse des parois soit une amidase dont le site d'action est la liaison amide entre le groupement —COOH de l'acide N-acétylmuramique de la fraction polyosidique du glycopeptide et le groupement $—NH_2$ de l'alanine initiale d'une chaîne peptidique de ce même glycopeptide.

L'action de ce système enzymatique est à rapprocher de celle de l'amidase de *E. coli* ([7]) et de l'amidase provoquant l'autolyse de souches compétentes de *B. subtilis* ([8]); notons qu'une amidase exocellulaire est produite par *Streptomyces albus* G. ([9]), mais elle n'est lytique qu'après fragmentation du complexe glycopeptidique par le lysozyme, une amidase lytique est également sécrétée par un *Cytophaga* sp. ([10]), enfin, une amidase semble contenue dans la « lysostaphine » ([11]) sécrétée par un *Staphylococcus* sp. ([12]).

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) R. Tinelli, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965 (sous presse).
([2]) J. T. Park et M. J. Johnson, *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 149.
([3]) J. M. Ghuysen et J. L. Strominger, *Biochemistry*, 2, 1963, p. 1110.
([4]) M. R. J. Salton, *Biochim. Biophys. Acta*, 52, 1961, p. 329.
([5]) B. C. Carlton et C. Yanofshy, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 636.
([6]) R. Tinelli, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([7]) H. Pelzer, *Naturforsch.*, 18 B, 1963, p. 950 et 956.
([8]) F. E. Young, D. J. Tipper et J. L. Strominger, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, PC 3600.
([9]) J. M. Ghuysen, M. Leyh-Bouille et L. Dierickx, *Biochim. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 297.
([10]) J. C. Ensign, R. S. Wolfe, *Bact. Proc.*, 1964, p. 33.
([11]) H. P. Browder, W. A. Zygmunt, J. R. Young et P. A. Tavormina, *Bioch. Biophys. Res. Comm.*, 19, 1965, p. 383.
([12]) C. A. Schindler, V. T. Schuhardt, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 51, 1964, p. 414.

(*Institut Pasteur,*
25, *rue du Docteur-Roux, Paris,* 15e.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Recherche d'hétérosides chez quelques Saxifragacées; le deutzioside, composé nouveau isolé des* Deutzia; *présence de skimmine chez les* Hydrangea. Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Des tests à l'émulsine et des essais d'extraction ont porté sur 51 espèces. Le deutzioside isolé de sept espèces de *Deutzia* a un aglycone qui noircit par hydrolyse acide mais peut être obtenu incolore et cristallisé par action de l'émulsine. La skimmine a été isolée du *Jamesia americana* et de quatre espèces d'*Hydrangea*, l'acide shikimique du *Ribes aureum*.

La recherche des hétérosides de quelques Saxifragacées a été effectuée, soit en décelant leur présence par action de l'émulsine, soit en les isolant à l'état cristallisé suivant une technique déjà décrite [1].

Les 51 espèces examinées sont les suivantes (genres classés selon Engler) [2] :

Saxifragoideæ : *Astilbe japonica* A. Gray; *A. chinensis* Maxim.; *Rodgersia sambucifolia* Hemsl.; *Aceriphyllum Rossii* Engl.; *Bergenia ciliata* A. Br.; *B. cordifolia* Engl.; *B. crassifolia* Fritsch; *B. ligulata* Engl.; *Boykinia rotundifolia* Parry; *Peltiphyllum peltatum* Engl.; *Saxifraga Cotyledon* L.; *S. hypnoides* L.; *S. lingulata* Bell.; *S. umbrosa* L.; *Heuchera sanguinea* Engelm.; *H. villosa* Rybd. var. *macrorhiza*; *Tellima grandiflora* R. Br.; *Ribes alpinum* L.; *R. aureum* Pursh; *R. sanguineum* Pursh.

Iteoideæ : *Itea ilicifolia* Oliv.; *I. virginica* L.

Brexioideæ : *Brexia madagascariensis* Thou.

Hydrangeoideæ : *Philadelphus coronarius* L.; *P. cymosus* Rehd.; *P. Gordonianus* Lindl.; *P. laxus* Schrad.; *P.×Lemoinei* Lemoine; *P. magdalenæ* Kœhne; *Jamesia americana* Torr. et Gray; *Deutzia gracilis* Sieb. et Zucc.; *D.×Lemoinei* Lemoine; *D. longifolia* Franch.; *D. macrocephala* Hort.; *D. mollis* Duthie; *D. parviflora* Bunge; *D. purpurascens* Rehd.; *D. scabra* Thunb.; *D. Schneideriana* Rehd.; *D. staminea* R. Br.; *D. Tawainensis* Schneid.; *D. Vilmorinæ* Lemoine; *Hydrangea cinerea* Small; *H. paniculata* Sieb.; *H. petiolaris* Sieb. et Zucc.; *H. quercifolia* Bartr.; *H. radiata* Walt.; *Schizophragma hydrangeoides* Sieb. et Zucc.; *S. integrifolium* Oliv.

Escallonioideæ : *Corokia buddleoides* A. Cunn.; *Escallonia Ingrami* Hort.

Pour les plantes herbacées (toutes les Saxifragoïdées, sauf *Ribes*), seules les feuilles ont été étudiées. Pour les espèces ligneuses, les écorces et feuilles ont fait l'objet d'examens séparés. Quelques essais ont été effectués sur les fleurs.

L'action de l'émulsine a été particulièrement importante chez les *Bergenia cordifolia* et *B. crassifolia*, la plupart des *Deutzia* et presque tous les *Hydrangea*. Elle a été moindre mais cependant nette chez les *Astilbe*,

Aceriphyllum, *Peltiphyllum*, *Heuchera*, *Tellima*, *Ribes*, *Itea*, *Corokia*, pratiquement nulle chez les *Rodgersia*, *Bergenia ciliata*, *B. ligulata*, *Saxifraga*, *Brexia*, *Philadelphus*, *Hydrangea petiolaris*, *Schizophragma*.

DEUTZIOSIDE. — Certains *Deutzia* ont fourni un hétéroside que je crois nouveau et pour lequel je propose le nom de deutzioside.

Les cristaux bruts obtenus dans les liqueurs estéroacétiques sont lavés à l'alcool froid puis recristallisés dans 65 parties d'alcool à 95°. Aiguilles et oursins incolores, inodores, de saveur très amère (de là l'amertume des *Deutzia* qui est même ressentie par broyage du matériel sec). Perte de poids à 100° dans le vide, 3,7 % (reprise rapide par exposition à l'air). A 20°, 100 ml d'eau n'en dissolvent guère plus de 1 g. Fusion lente vers 260° (déc.), inst. 277°. $[\alpha]_D$ (hydraté) — 96° (eau, c. 1 %). Coloration jaune orangé avec H_2SO_4, aucune coloration avec NaOH et $FeCl_3$. Pas d'acidité à la phénolphtaléine. Coloration brune avec $KMnO_4$; absorption de brome. 1 g de deutzioside hydraté réduit la liqueur de Fehling comme 0,53 g de glucose. Pas d'azote ni de méthoxyle. Analyse élémentaire (anhydre) : C 51,47 %; H 7,09 %. Formule probable : $C_{15}H_{24(22)}O_9$. Spectre dans l'infrarouge présentant des bandes à 1660 cm^{-1} (carbonyle) et 1610 cm^{-1} (double liaison).

L'hydrolyse acide (solution à 2 %, H_2SO_4 à 3,5 %) est marquée avant l'ébullition par un jaunissement qui s'accentue; après 15 à 20 mn, la solution brune se trouble et laisse déposer un précipité brun noir. Une partie de l'aglycone décomposé reste dissoute; après 2 h de chauffage, l'agitation à l'éther sépare seulement un peu d'extrait jaunâtre. L'aglycone noir se dissout dans H_2SO_4 ou NaOH; il est réducteur (1 g réduit comme 0,2 à 0,3 g de glucose). Le deutzioside n'est pas dédoublé par chauffage à 100° avec l'acide acétique à 3,5 %.

L'hydrolyse par l'émulsine ne provoque pas de coloration sensible (seule, l'émulsine brunit); la liqueur se trouble, avec apparition de flocons légers blanchâtres. L'aglycone obtenu est cristallisé mais sa séparation totale est difficile en raison de sa solubilité notable dans l'eau. Le sucre a été identifié au glucose par son osazone; il est unique (une seule tache par chromatographie sur papier). Le deutzioside fournit des poids à peu près égaux d'aglycone et de glucose.

L'aglycone se présente en prismes incolores, non amers, solubles dans l'alcool et l'acétate d'éthyle, peu solubles dans l'éther et le chloroforme, insolubles dans le benzène. F 163°, sublimation vers 170°. $[\alpha]_D \neq -114^\circ$ (alcool). Coloration rouge orangé avec H_2SO_4, pas de coloration avec NaOH et $FeCl_3$. Non acide à la phénolphtaléine. Coloration brune avec $KMnO_4$, absorption de brome. 1 g réduit la liqueur de Fehling comme 0,21 g de glucose. Composition centésimale : C 58,50 %; H 7,38 %. Spectre de masse indiquant un poids moléculaire probable de 184, d'où la formule possible $C_9H_{12}O_4$ (isomère de l'aucubigénine). Spectre dans l'infrarouge montrant la présence d'hydroxyles et, sans doute, d'un carbonyle conjugué.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire effectué dans l'hexadeutéroacétone sur le produit préalablement deutéré montre l'existence d'un hydrogène éthylénique ($\delta = 6,12.10^{-6}$) et d'un méthyle ($\delta = 1,69.10^{-6}$), probablement au voisinage de la double liaison; plusieurs pics placés entre 3 et 5.10^{-6} indiquent la possibilité d'un $-CH_2-O-$ et de trois ou quatre $=CH-O-$ ([3]).

Le deutzioside a été isolé des écorces de sept espèces de *Deutzia* (sur 12 examinées) : *D. longifolia*, *D. macrocephala*, *D. mollis*, *D. scabra* (Rdt 0,5 à 1 brut pour 100 g sec, en novembre), *D. Schneideriana*, *D. staminea* (0,6 %), *D. Tawainensis*. Il a été également obtenu à partir des feuilles et fleurs de *D. scabra*, des feuilles de *D. staminea* et *D. Tawainensis*. Ces sept espèces étant disséminées dans les deux sections *Eudeutzia* Engl. et *Mesodeutzia* Engl., la répartition du deutzioside semble sans relation avec la systématique du genre *Deutzia*.

Skimmine (ombelliférone-monoglucoside). — Lors de précédentes recherches, j'ai signalé la présence d'un hétéroside de l'ombelliférone dans les écorces de l'Hortensia des Jardins (*Hydrangea macrophylla* DC., var. *Hortensia* Rehd.) ([4]). Une nouvelle étude de ce composé a permis de l'identifier à la skimmine. Caractères utilisés : F 218°, $[\alpha]_D - 80°$ (pyridine), comparaison des hydrolyses, concordance des spectres dans l'infrarouge.

J'ai également isolé la skimmine des écorces de *Jamesia americana* (Rdt 0,1 %), *Hydrangea cinerea*, *H. quercifolia* et *H. radiata* (rendements faibles); les feuilles de ces quatre espèces n'en ont pas fourni.

Découverte en 1884 par J. F. Eykman dans les tiges de *Skimmia japonica* Thunb. (Rutacées) ([5]), la skimmine $C_{15}H_{16}O_8$ avait seulement été retrouvée dans l'écorce du tronc de *Skimmia Laureola* Hook. f. (S. R. Bhattacharjee et D. K. Mullik, 1960) et dans les feuilles d'*Hieracium Pilosella* L. (Composées) (M. Haag-Berrurier, 1964).

Un hétéroside voisin, la néohydrangine (ombelliférone-diglucoside) a été isolé en 1955 par H. Nakahara des écorces d'*Hydrangea paniculata*, avec un rendement élevé ([6]). Je n'ai pas pu obtenir ce composé à partir des écorces de la même espèce récoltées à Versailles et soumises à la même méthode d'extraction : il existe donc des différences de composition chimique entre les spécimens français et japonais. Des faits analogues concernant des hétérosides ont déjà été constatés chez d'autres plantes.

Les liqueurs aqueuses de traitement des tiges ou écorces des *Philadelphus*, *Deutzia* et *Hydrangea* présentent presque toutes une forte fluorescence bleue dans l'ultraviolet, d'où la répartition étendue de l'ombelliférone ou de ses dérivés (présence probable de skimmine chez certains *Deutzia*). Les liqueurs provenant des jeunes tiges ou des feuilles ont toujours une fluorescence moindre. Celle-ci est douteuse ou nulle pour les écorces des *Ribes*.

AUTRES COMPOSÉS ISOLÉS. — L'arbutoside a été isolé des feuilles de *Bergenia crassifolia* et *B. cordifolia.* Sa présence était déjà connue dans ces deux espèces (A. E. Chichibabin, A. V. Kirsanov et M. G. Rudenko, 1930; H. Friedrich, 1954). Les *B. ciliata* et *B. ligulata*, les *Saxifraga* et *Heuchera* n'en ont pas fourni. La répartition de l'arbutoside semble assez conforme à la systématique du genre *Bergenia* qui distingue les espèces à feuilles non ciliées (*B. crassifolia* et *B. cordifolia*) des espèces à feuilles ciliées (*B. ciliata* et *B. ligulata*).

L'aspéruloside a été isolé des fleurs d'*Escallonia Ingrami* (Rdt 1 %). Cet hétéroside avait déjà été obtenu à partir des rameaux et feuilles de dix espèces ou hybrides d'*Escallonia* ([7]).

L'acide shikimique a été isolé des feuilles de *Ribes aureum* (Rdt 0,05 % en juin). Identification : F 185°, concordance du spectre dans l'infrarouge avec celui d'une substance de référence. Ce composé avait déjà été décelé par chromatographie dans des groseilles très jeunes (G. C. Whiting, 1958). Les acidités libres hydrosolubles, exprimées en poids de H_2SO_4 pour 100 g sec, sont faibles chez les *Ribes* : 1,24 pour les feuilles de *R. aureum* en juin, et seulement 0,32 et 0,29 pour celles de *R. alpinum* et *R. sanguineum.* Ces acidités ne sont pas plus élevées en avril. Les extraits acétoniques déféqués de ces trois espèces donnent, avec $FeCl_3$, une forte coloration bleue ou verte qui traduit l'abondance de composés phénoliques.

Le saccharose a été isolé de toutes les espèces examinées, sauf les *Itea* et *Brexia* (en général, les plantes récoltées dans les serres n'en fournissent pas). Des cristaux atteignant 8 mm ont été obtenus dans des liqueurs alcooliques d'écorces de *Deutzia scabra.*

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 604.

(2) Toutes ces espèces proviennent des collections du Jardin des Plantes de Paris et de l'École d'Horticulture du Breuil (Vincennes).

(3) Les spectres d'absorption dans l'infrarouge ont été effectués par Mme Houelle (Faculté de Pharmacie), le spectre de masse par Mme Orley (Institut des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette), le spectre de R. M. N. et son interprétation par M. Massicot (Muséum).

(4) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 312.

(5) J. F. EYKMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 3, 1884, p. 204.

(6) H. NAKAHARA, *J. Fac. Sc., Niigata Univ.*, 1re série, 2, 1955, p. 63.

(7) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1643.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés,*
Muséum d'Histoire naturelle,
63, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Acides gras des lipoprotéines du grain de Maïs.* Note (*) de M. **Jacques Baraud**, Mlle **Francette Benitez**, M. **Louis Genevois** et Mlle **Andrée Maurice**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les lipoprotéines du Maïs précédemment signalées par nous [1] contiennent, outre les acides classiques palmitique, stéarique, oléique, linoléique, linolénique, des acides impairs (pentadécanoïque, heptadécanoïque, nonadécanoïque) saturés ou à une double liaison, un acide donnant le spectre d'absorption ultraviolet de l'acide parinarique, un acide donnant le spectre de l'acide éléostéarique, des acides en C_{20}, C_{21}, C_{22}, saturés et non saturés. Enfin un acide, de nature inconnue, se trouve d'une manière constante et en forte proportion dans les lipoprotéines, alors qu'il est absent des lipides libres.

Tous les échantillons de Maïs étudiés ici ont été cultivés en 1965 dans le jardin du laboratoire, qui ne comportait que la seule variété I.N.R.A. 258; ils correspondent à des épis ramassés dans le courant du mois de septembre 1965, et différant les uns des autres par la couleur et la grosseur. Il est connu que certains épis de I.N.R.A. 258 prennent une coloration (anthocyanique vraisemblablement) rouge. La graine, utilisée comme semence, apparemment homogène, avait été fournie par une Maison de sélection de semences.

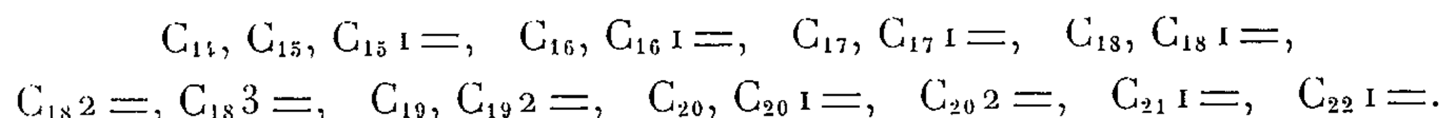
La farine fraîche de grains de maïs (I.N.R.A. 258) (génération F_2) provenant d'un seul épi, a été au préalable épuisée 8 à 10 h au soxhlet par l'hexane; le tourteau délipidé est épuisé par du méthanol ou de l'isopropanol à 70°, qui extraient les caroténolipoprotéines précédemment signalées [1]. Ces complexes sont saponifiés par la soude en solution alcoolique normale à l'ébullition pendant 1 h; les carbures sont extraits en milieu alcalin par l'éther; les acides gras sont extraits en milieu acide par le même solvant, on évapore à sec, et l'on estérifie par le méthanol en présence de BF_3. On reprend par l'éther, on lave à l'eau pour éliminer les acides minéraux. Le mélange d'esters d'acides gras est étudié par chromatographie en phase gazeuse (appareil F et M à température programmée), sur colonne imprégnée d'apiézon ou de succinate de diéthylène-

Acides gras principaux des lipides libres et lipoprotéines du Maïs I. N. R. A. 258 (en % des acides dosés).

	Épi n° 1.		Épi n° 2.		Épi n° 3.		Epi n° 4.		Épi n° 5.		Épi n° 6.	
Acides.	Lipides libres.	Lipo-protéines.	Lipides libres.	Lipo-protéines.	Lipides libres.	Lipo-protéines.	Lipides libres.	Lipo-protéines.	Lipides libres.	Lipo-protéines.	Lipides libres.	Lipo-protéines.
C_{16}	13,8	17,0	11,1	29,7	8,7	27,4	8,0	17,1	20,4	23,3	12,6	18,0
$C_{16}1=$	Trace	9,0	Trace	2,8	Trace	Trace	Trace	1,3	Trace	1,5	Trace	1,2
X	0	11,8	0	4,0	0	1,7	0	2,2	0	10,2	0	23,0
C_{18}	9,6	6,7	2,1	Trace	1,5	Trace	1,0	1,5	3,5	2,5	2,2	3,2
$C_{18}1=$	20,2	8,9	26,0	10,1	15,2	8,6	12,2	12,6	32,6	14,9	35,4	9,2
$C_{18}2=$	56,4	35,0	59,0	40,0	73,0	58,7	77,4	52,3	38,3	45,0	47,6	38,6
$C_{18}3=$	Trace	Trace	1,8	5,8	1,6	3,6	1,4	3,0	5,2	2,6	2,2	6,8
C_{19}	»	11,6	Trace	7,6	Trace	Trace	Trace	10,0	Trace	Trace	Trace	Trace

glycol (D.E.G.S.); cette dernière phase permet la séparation des divers acides insaturés.

Les acides inférieurs à G_{14} n'ont pas été étudiés; les acides suivants ont été identifiés :



C_{14}, C_{15}, $C_{15}\,1=$, C_{16}, $C_{16}\,1=$, C_{17}, $C_{17}\,1=$, C_{18}, $C_{18}\,1=$,
$C_{18}\,2=$, $C_{18}\,3=$, C_{19}, $C_{19}\,2=$, C_{20}, $C_{20}\,1=$, $C_{20}\,2=$, $C_{21}\,1=$, $C_{22}\,1=$.

La plupart de ces acides sont en faibles quantités (de l'ordre de 1/1000 du total); les constituants majeurs sont : l'acide palmitique (C_{16}), l'acide stéarique (C_{18}), les acides oléique, linoléique, linolénique (en C_{18} avec respectivement une, deux et trois doubles liaisons).

Il existe un acide passant au voisinage de C_{17} (colonne D.E.G.S.), qui ne s'identifie à aucun acide saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié connu, que nous nommerons l'acide inconnu.

En outre, le mélange présente en lumière ultraviolette le spectre d'absorption caractéristique de l'acide parinarique (λ_{max} 300 et 315 mμ), acide en C_{18} à quatre doubles liaisons conjuguées, découvert par Tsujimoto et Koyanagi ([2]) en 1933 dans la graisse des cotylédons de *Parinarium laurinum*, retrouvé ensuite par de nombreux auteurs, notamment par Zirm et coll. ([3]), dans les lipoprotéines des chloroplastes d'épinards, de lierre, de carottes [la chloroplastine de A. Stoll ([4])]. Le spectre ultraviolet des acides gras montre d'autre part trois bandes à 260, 270 et 280 mμ qui sont attribuées généralement à l'acide éléostéarique, acide en C_{18} à trois doubles liaisons conjuguées, homologue de l'acide parinarique. On peut noter que plusieurs auteurs [([5]), ([6])] ont trouvé cet acide à côté de l'acide parinarique chez diverses graines du genre *Parinarium*. Les acides insaturés à une double liaison sont vraisemblablement, en C_{20} l'acide eicosénoïque, en C_{22} l'acide érucique, connu des huiles de Crucifères, mais isolé aussi d'huiles de Graminées (Millet, Avoine) ([7]).

Le tableau ci-contre donne les résultats d'analyse de six épis de l'hybride I.N.R.A. 258. Les lipides neutres extraits à l'hexane y sont comparés, quant aux acides gras, aux lipoprotéines. On remarquera, dans l'un et l'autre cas, une grande variabilité des acides gras, qui témoigne de l'extrême hétérogénéité du matériel biologique.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

([1]) J. Baraud, F. Benitez, L. Genevois et A. Maurice, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 7045.

([2]) Tsujimoto et Koyanagi, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 36, 1933, p. 111.

([3]) K. L. Zirm, A. Pongratz et M. Polesofsky, *Biochem. Z.*, 326, 1955, p. 405.

([4]) A. Stoll, *Naturwissenschaften*, 24, 1952, p. 187.

([5]) W. B. Brown et E. H. Farmer, *Chemical Society*, 1935, p. 761.

([6]) A. Steger et J. Van Loon, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 57, 1938, p. 620.

([7]) W. Karrer, *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe*, Bâle, 1958, p. 307.

(*Laboratoire de Chimie biologique
de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Gironde.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude d'une* L-*leucyl-β-naphtylamide hydrolase en relation avec la sporulation chez* Bacillus megaterium. Note (*) de M. **Jean-Paul Aubert** et Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous rapportons quelques propriétés de cette enzyme intracellulaire qui doit s'apparenter aux aminopeptidases. L'étude de sa biosynthèse montre qu'il existe une dérépression au début de la phase de sporulation.

La question de la relation entre les enzymes protéolytiques et la sporulation bactérienne est posée par différentes observations dont la plus simple est le fait que la sporulation se déroule en absence d'une source de carbone, d'une source d'azote ou des deux à la fois, ce qui implique

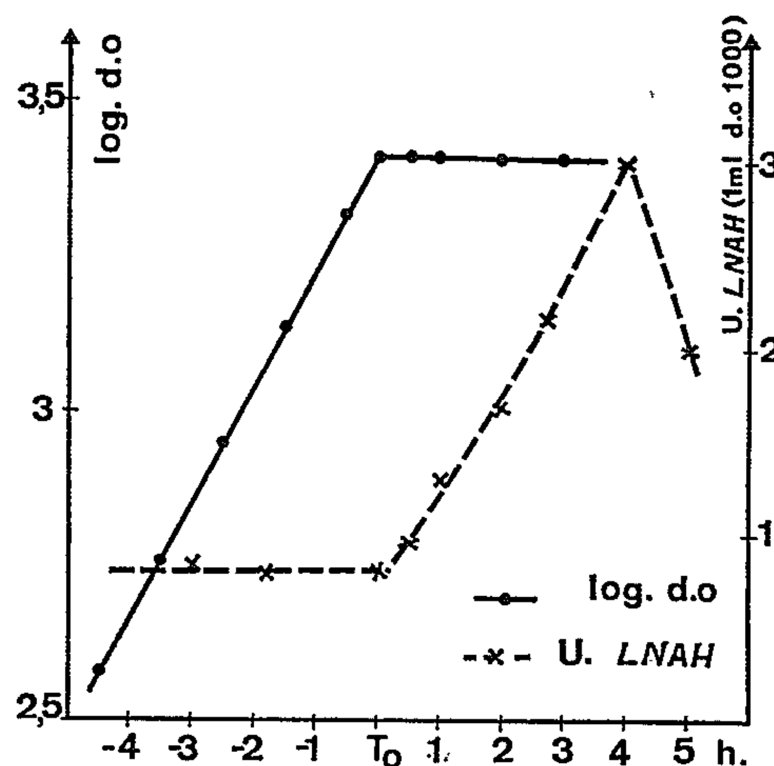


Fig. 1. — Contenu intracellulaire en LNAH au cours de la croissance et de la sporulation.

que les protéines synthétisées pendant la croissance servent de source d'aminoacides aux protéines synthétisées pendant la sporulation. Deux types d'études existent déjà sur ce sujet, l'étude biochimique de Bernlohr chez *B. licheniformis* [1] et l'étude génétique de Spizizen et coll. chez *B. subtilis* [2]. Mais les protéases décrites par ces auteurs sont exocellulaires et, de ce fait, ne sont peut-être pas responsables de la dégradation des protéines cellulaires.

Nous avons recherché s'il existait des protéases endocellulaires liées à la sporulation et la présente Note rapporte les premiers résultats relatifs à une enzyme, trouvée chez *B. megaterium*, qui hydrolyse la L-leucyl-

β-naphtylamide (LNA). Cette enzyme s'apparente certainement aux aminopeptidases, mais pour l'instant, par suite de l'incertitude liée à la nature des enzymes qui peuvent hydrolyser la LNA ([3]), nous l'appellerons LNA hydrolase (LNAH).

Partie expérimentale. — Les conditions de culture ainsi que les milieux, minimal (minéral + glucose) et complexe (minimal + extrait de levure), ont été décrits ailleurs ([4]). Les souches bactériennes utilisées sont la souche sauvage sporogène (Sp^+) MA de *B. megaterium* et un mutant dépourvu de protéase exocellulaire (Sp^+, Pr^-) ([5]). Le symbole T_0 correspond au temps d'arrêt de la croissance exponentielle, T_1, T_2, etc. à des temps en heures après T_0. En milieu minimal, les spores thermorésistantes

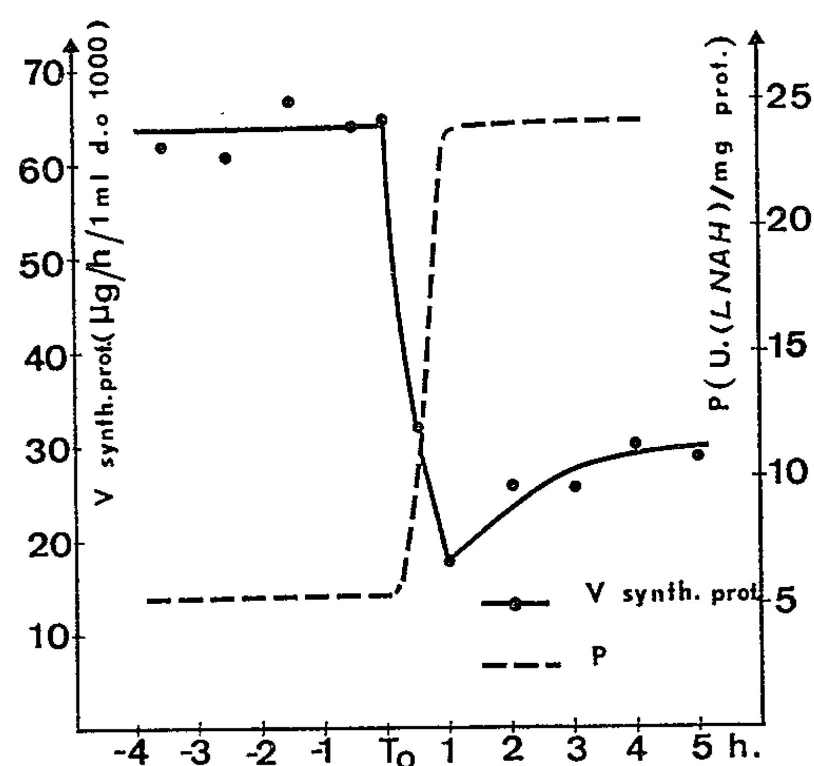


Fig. 2. — Vitesse de synthèse protéique et taux différentiel de synthèse de la LNAH pendant la croissance et la sporulation.

apparaissent à partir de T_7, en milieu complexe de T_6. L'extrait enzymatique est obtenu par broyage des cellules dans l'appareil de Mickle. L'activité, qui se trouve dans la fraction soluble, est dosée par son action hydrolytique sur la LNA : tampon tris 0,05 M pH 8,0; $MnCl_2$, $4\,H_2O$: 1.10^{-3}M; LNA : 1.10^{-3}M. La naphtylamine libérée est dosée selon ([6]), les unités sont exprimées en millimicromoles libérées en 10 mn à 37°C. La vitesse de la synthèse protéique pendant la croissance et la sporulation a été calculée en mesurant la vitesse d'incorporation dans les protéines de la leucine ^{14}C (50 µg, 1 µCi par millilitre de suspension bactérienne).

Résultats. — 1° *Propriétés biochimiques.* — L'activité de la LNAH a été trouvée aussi bien dans la souche Sp^+Pr^- que dans la souche sauvage, ce qui indique que cette enzyme est différente de la protéase exocellulaire ([5]). L'enzyme présente un maximum d'activité aigu à pH 8,0, elle est fortement activée par les ions Mg^{++} et surtout Mn^{++}.

2° *Biosynthèse.* — Cette étude a été faite sur la souche sauvage en milieu minimal, dans des conditions où le glucose (1 g/l) est le facteur limitant. La figure 1 rapporte l'évolution du contenu cellulaire en LNAH au cours de la croissance et de la sporulation. L'activité, de l'ordre de 0,8 U dans 1 ml de suspension bactérienne à d. o. 1000 (environ 80.10^6 bactéries), s'élève après T_0, atteint 3 U à T_4 puis diminue par la suite. Dans les spores libres à T_{24}, on retrouve 1,1 U. L'augmentation correspond vraisemblablement à une synthèse *de novo* car l'addition de chloramphénicol à T_1 stoppe toute augmentation ultérieure.

La figure 2 rapporte les mêmes résultats exprimés en taux différentiel de synthèse (p). Comme l'accroissement de la masse protéique totale est pratiquement nul pendant la sporulation, on ne peut utiliser pour p exactement la définition donnée par Monod et coll. ([7]). Ici, p exprime le rapport entre la vitesse d'augmentation du contenu en LNAH et la vitesse de la synthèse protéique totale. On voit sur la figure 2 que la vitesse de synthèse protéique décroît rapidement de T_0 à T_1 jusqu'à environ 30 % de la valeur de croissance puis remonte par la suite jusqu'à 45 %. La valeur de p, constante pendant la croissance, augmente de près de 5 fois entre T_0 et T_1 puis demeure à nouveau constante jusqu'à T_4. Comme la LNAH peut elle-même être dégradée entre T_0 et T_4, la valeur de p ainsi calculée peut être trop faible. Après T_4 l'enzyme est inactivée ou détruite.

Discussion. — Les quelques propriétés biochimiques de la LNAH rapportées ici indiquent qu'elle s'apparente certainement aux aminopeptidases et la LNA est même un substrat couramment employé pour doser la leucine-aminopeptidase. Cependant, depuis les travaux de Patterson et coll. ([3]), il semble bien qu'il existe des enzymes capables d'hydrolyser la LNA qui sont différentes de la leucine-aminopeptidase. Nous avons recherché avec notre extrait une action sur la leucinamide. Les résultats ont été négatifs, mais cela peut tenir à la faible activité présente dans les cellules et cette expérience devra être reprise avec un extrait purifié.

Le contenu cellulaire en LNAH étant plus faible pendant la croissance que pendant la sporulation (aussi bien en milieu minimal qu'en milieu complexe), indique que le contrôle de la biosynthèse de cette enzyme est différent de celui de la protéase exocellulaire qui est répressible par des aminoacides exogènes [([5]), ([8])].

La biosynthèse de la LNAH n'est pas complètement réprimée pendant la croissance, mais l'étude du taux différentiel de synthèse montre qu'une dérépression apparaît tout au début de la phase de sporulation, c'est-à-dire à un moment où les enzymes précoces de sporulation doivent commencer à être synthétisées. Comme on ne connaît pas pour l'instant le substrat naturel de cette enzyme, il n'est pas possible de connaître son

rôle physiologique. Cependant, les quelques propriétés rapportées ici ne sont pas en contradiction avec celles qu'on attendrait d'une enzyme protéolytique liée au déclenchement de la sporulation.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) R. W. Bernlohr, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 538.
(2) J. Spizizen, B. Reilly et B. Dahl, in *Genetic Today*, S. J. Geerts ed., Pergamon Press, 1, 1963, p. 31.
(3) E. K. Patterson, S. H. Hsiao et A. Keppel, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 31.
(4) J.-P. Aubert, J. Millet, E. Pineau et G. Milhaud, *Biochem. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 529.
(5) J. Millet et J.-P. Aubert, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2555.
(6) J. A. Goldbarg et A. M. Rotenburg, *Cancer*, 11, 1958, p. 283.
(7) J. Monod, A. M. Pappenheimer Jr et G. Cohen-Bazire, *Biochem. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 648.
(8) J. Chaloupka, P. Kreckova et L. Ribova, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 12, 1963, p. 380.

(9) Ce travail a bénéficié de l'assistance technique de Mme M. Poulin.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur,*
28, *rue du Docteur-Roux, Paris,* 15e.)

VIROLOGIE. — *Étude, en culture, de la production du virus de Rous par contact entre les cellules du sarcome XC du Rat et les cellules d'embryon de Poule* ([1]). Note (*) de MM. **Philippe Vigier** et **Jan Svoboda**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La culture en association des cellules du sarcome XC et de cellules d'embryon de poule détermine l'apparition de cellules de poule converties et virogènes. Ce phénomène ne semble pas requérir la présence d'un virus auxiliaire dans les cellules de poule.

Le sarcome XC a été obtenu, il y a six ans, par inoculation du virus de Rous de la souche de Prague au rat nouveau-né ([2]). Il a été maintenu par greffe chez le jeune rat et établi en culture ([3]). Plusieurs lignées clonales de cellules XC ont été isolées à partir de la souche originalement établie *in vitro*. Ces cellules ne produisent pas de virus; cependant, leur greffe au poulet induit des sarcomes virogènes, provenant de la conversion des cellules de l'hôte [([3]), ([4])], et du virus est également produit dans les cultures en association de cellules XC, non irradiées ou irradiées aux rayons X (5 000 r), et de cellules d'embryon de poule ([4]). Les cellules XC sont donc vraisemblablement porteuses du génome viral.

La non-production du virus par les cellules XC, et sa production après greffe ou culture en association pourraient être dues au fait que le virus de Prague est défectif, comme celui de la souche de Bryan, qui convertit les cellules de poule en cellules néoplasiques, mais n'est reproduit qu'avec l'aide d'un virus du groupe de la lymphomatose ([5]). En ce cas, les cellules XC porteuses du génome défectif deviendraient productrices de virus de Rous après surinfection par un virus auxiliaire présent chez le poulet ou dans les cellules d'embryon. Ou encore, des cellules de poule infectées par le virus auxiliaire deviendraient productrices de virus de Rous après avoir reçu le génome défectif de cellules XC.

Une seconde possibilité est que le génome viral n'est pas défectif mais que les cellules XC ne peuvent reproduire le virus qu'au contact de cellules de poule. Ou encore, que les cellules de poule peuvent seules reproduire le virus, après avoir reçu le génome viral de cellules XC.

Pour trancher entre ces possibilités, on a effectué les expériences suivantes :

1° *a*. $4\text{-}20.10^6$ cellules XC, cultivées dans du milieu M 199, plus 20 % de sérum de veau et 10 % de bacto-tryptose phosphate Difco (milieu 1), ont été irradiées à 5 000 r, au rayonnement γ du ^{60}Co, et ensemencées, pour titrage des centres infectieux, soit sur la chorio-allantoïde d'œufs de poules Leghorn blanches incubés 11 jours, soit dans des boîtes de Pétri (10 cm), avec des fibroblastes d'un embryon de poule de souche Leghorn brunes, sans lymphomatose (cellules ELB : 2.10^6, pour le même

nombre de cellules XC; milieu 2 : M 199, plus 5 % de sérum de veau, 10 % de bacto-tryptose phosphate et 4 % d'extrait d'embryon de veau; remplacé le lendemain par le même milieu, plus 0,7 % de gélose). Le but de l'irradiation était d'inactiver la capacité des cellules XC de se multiplier, sans inactiver leur capacité éventuelle de produire le virus. En effet, la dose de 5 000 r ne diminue pas notablement la capacité virogène des cellules de poule converties par le virus de Bryan [(6), (7)]. Aucune cellule XC ne s'est enregistrée comme centre infectieux, par la production de pocks, dans les œufs, ou de foyers de fibroblastes convertis, dans les cultures, après 7 jours d'incubation à 37°.

b. Les milieux de culture d'environ 10^8 cellules XC ont été centrifugés 1 h à 50 000 g, pour sédimenter le virus libre éventuellement produit et les culots ont été resuspendus dans 2 ml de milieu, irradiés à 20 000 r, pour tuer les cellules pouvant s'y trouver, et inoculés dans des œufs ou des boîtes de cellules ELB, comme en (*a*). Dans aucune expérience, on n'a trouvé de virus. Aucun virus n'a été trouvé, non plus, dans les 10^8 cellules XC, détruites par sonication. D'autre part, la dose de 20 000 r n'inactive pas significativement le virus de Prague.

Ces résultats confirment que les cellules XC ne sont pas virogènes. Par ailleurs, ceux de (*a*) ne sont pas en contradiction avec ceux des expériences ultérieures, dans lesquelles des cellules virogènes ont été obtenues après plusieurs jours de contact entre cellules XC et ELB. En effet, les titrages de centres infectieux n'enregistrent que le virus produit dans les 24-48 h après l'ensemencement des cellules [(8), (9)].

2° $2\text{-}8.10^6$ cellules XC, repiquées la veille (milieu 1), ont été infectées avec le virus de Bryan et son virus associé et auxiliaire (RAV), ou avec le RAV seul, à une multiplicité suffisante pour infecter un nombre égal de cellules d'embryon de poule (9). Les cultures ont été incubées à 37°, et les centres infectieux titrés après 1-2 jours. Dans aucune expérience, on n'a trouvé de cellules virogènes. Toutefois, on n'a pas vérifié si les cellules XC reproduisaient le RAV.

3° $3\text{-}8.10^5$ cellules XC ont été ensemencées, dans deux boîtes, avec $3\text{-}4.10^6$ cellules ELB (milieu 3 : M 199, plus 20 % de sérum de veau et 4 % d'extrait d'embryon de veau), et les cultures ont été maintenues pendant plusieurs passages de 3-6 jours. A la fin de chaque passage, on a repiqué une partie des cellules d'une ou des deux boîtes ($1\text{-}4.10^6$), et titré les centres infectieux, dans les cellules restantes ($5\text{-}30.10^6$), et le virus libre, dans le milieu. Dans chaque expérience, de plus, on a vérifié que les cellules ELB étaient, après 2-4 passages de 3-6 jours, pleinement sensibles à l'infection par le RSV (RAV) et par le virus de Prague provenant de cultures mixtes de cellules XC et ELB (*cf.* résultats). Les cellules ELB n'étaient donc apparemment pas porteuses d'un virus auxiliaire (5). Les résultats ont été les suivants :

a. Dès le 1er passage, dans une expérience, et au 3e, dans deux autres, quelques cellules (1-10 sur 10^6) se sont enregistrées comme centres infectieux. Du virus a aussi été prouvé dans le milieu, dans les trois expériences, au 3e passage. Mais il y avait 10 fois moins d'unités infectieuses virales que de centres infectieux.

b. Au 3e passage, également, dans deux des expériences positives, des cellules fusiformes et rondes, nettement différentes des cellules XC et ELB, sont apparues dans les nappes formées par les secondes autour des premières, et au voisinage de celles-ci. Des foyers de cellules identiques ont été produits par le virus libre dans les boîtes de cellules ELB. Donc, les cellules nouvelles provenaient de la conversion de ces dernières.

c. Le nombre des cellules converties a augmenté, au 4e passage, en même temps que ceux des centres infectieux et des unités infectieuses de virus libre (10 c. i. et 1 u. i. pour 10^3 cellules, dans la première expérience, et 15 c. i. et 4 u. i. pour 10^5, dans la seconde). Ils ont ensuite peu varié, dans la première expérience, au cours de quatre passages ultérieurs, durant lesquels les cellules XC et ELB sont demeurées en nombre à peu près égal. Par contre, dans la seconde, les cellules converties, les centres infectieux et le virus libre ont disparu conjointement, entre le 4e et le 7e passage, en même temps que les cellules XC supplantaient les autres, en raison de leur croissance plus rapide.

4° 2.10^6 et 10^7 cellules XC ont été irradiées à 5 000 r, et ensemencées avec 10^6 et 3.10^6 cellules ELB, dans le milieu 3. Au bout de 7 et 4 jours d'incubation, les cultures, dans lesquelles seules les cellules ELB s'étaient multipliées, ont été repiquées, ce qui a éliminé la plupart des cellules XC. Cependant, des foyers de cellules converties sont apparues 3 et 5 jours après le repiquage, soit environ 10 jours après le début du contact entre cellules XC et ELB. A la fin du passage, il y avait un centre infectieux pour 10^4 cellules, dans la première expérience, et un pour 10^2, dans la seconde. Au cours de passages ultérieurs des cellules converties et les centres infectieux se sont multipliés, et du virus libre a été trouvé en quantité croissante dans le milieu. En même temps, les cellules converties ont grossi et formé des foyers à croissance tridimensionnelle. Elles sont ensuite devenues monstrueuses et ont dégénéré, 1-2 mois après leur apparition. Deux autres expériences dans lesquelles on a irradié les cellules XC à 7 000 r, ont donné le même résultat.

5° Plusieurs millions de cellules XC ont été cultivées, pendant deux passages de 5 et 4 jours, dans du milieu 3, dans lequel plusieurs millions de cellules ELB avaient été cultivées pendant 24 h. Ce milieu a été renouvelé et récolté quotidiennement. A la fin du 2e passage, les cellules XC (20.10^6) et les culots de centrifugation des milieux récoltés chaque jour ont été ensemencés pour titrage des centres infectieux et du virus libre. Les titrages ont été négatifs.

Ces observations confirment entièrement celles qui ont conduit aux présentes expériences, et paraissent bien établir que la non-production du virus de Prague par les cellules XC ne résulte pas de sa défectivité, et que sa production dans les cultures en association ne requiert pas de virus auxiliaire. D'autre part, le virus produit dans ces cultures semble l'être seulement par les cellules de poule converties après contact avec les cellules XC. Ceci donne à penser que les cellules de poule peuvent seules reproduire le virus, et que le génome viral pourrait leur être transmis, soit par passage d'une forme non infectieuse du virus ou de son acide nucléique, soit par hybridisation hétérospécifique de certaines d'entre elles avec des cellules XC ([10]). La vérification de la non défectivité du virus de Prague est actuellement en cours.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) Travail effectué avec la collaboration technique de Mlle J. Crochet et de Mme V. Perche, et avec l'aide de la Sécurité Sociale.

([2]) J. Svoboda, *Nature*, 186, 1960, p. 980.

([3]) J. Svoboda, *Nat. Cancer Inst. Monographs*, 17, 1964, p. 277.

([4]) J. Simkovic, *Ibid.*, p. 351.

([5]) H. Hanafusa, T. Hanafusa et H. Rubin, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 49, 1963, p. 572 et 51, 1964, p. 41.

([6]) H. Rubin et H. M. Temin, *Virology*, 7, 1959, p. 75.

([7]) H. M. Temin et H. Rubin, *Ibid.*, 8, 1959, p. 209.

([8]) H. Rubin, *Ibid.*, 10, 1960, p. 29.

([9]) A. Golde et P. Vigier, *Ibid.*, 15, 1961, p. 36.

([10]) B. Ephrussi, *Proceedings Symp. on the Mutational Process*, Prague, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire Pasteur, Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm, Paris*, 5^e^
et *Institute of Experimental Biology and Genetics,*
Czechoslovak Academy of Sciences, Nacvičišti, Prague, 6.)

VIROLOGIE. — *Les stimulons, facteurs antagonistes de l'interféron favorisant la multiplication intracellulaire des virus.* Note (*) de MM. **Charles Chany** et **Carlos Brailovsky** ([1]), transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

L'adénovirus 12 induit dans les cellules embryonnaires de rat la synthèse d'un facteur appelé « stimulon ». Ce facteur favorise la multiplication du virus K du rat, en s'opposant à l'action protectrice de l'interféron.

Au cours d'une étude précédente sur les phénomènes de l'autoinhibition virale, nous avons observé que les extraits provenant de cellules KB, infectées par le myxovirus parainfluenza 3, ne contenaient pas d'interféron, alors que cette même substance avait diffusé dans le milieu de culture cellulaire. La meilleure explication de cette contradiction apparente semblait être l'existence dans la phase cellulaire, d'une substance antagoniste de l'interféron, qui, contrairement à l'interféron, diffuse peu dans le milieu de culture ([2]).

L'étude de ce phénomène a pu être approfondi lorsque nous avons observé que *in vitro*, dans les cellules embryonnaires de rat, l'interférence entre l'adénovirus 12 et le virus K du rat, aboutissait à la stimulation de la multiplication de ce dernier ([3]). Le système a été considéré comme très favorable à l'étude du phénomène observé précédemment, car ni l'adénovirus 12 ni le virus K du rat ne produisent de l'interféron dans les cellules de rat, en quantité détectable. De ce fait, l'interféron ne masque pas le facteur antagoniste ayant une action stimulatrice sur la multiplication virale. Par ailleurs, l'adénovirus 12 ne se multiplie pas sous la forme infectieuse dans les cellules de rat, alors que le virus K se multiplie en produisant des plages ([4]) et du virus hémagglutinant.

Nous avons rapporté précédemment que l'augmentation du titre infectieux du virus K, dans les cellules de rat doublement infectées, est liée à la production dans les cellules, d'un facteur stimulant de la multiplication virale, dont la synthèse serait codée par le génome de l'adénovirus 12 ([3]). Nous proposons le nom de « stimulon », pour désigner cette substance. Les expériences suivantes confirment le bien-fondé de nos observations :

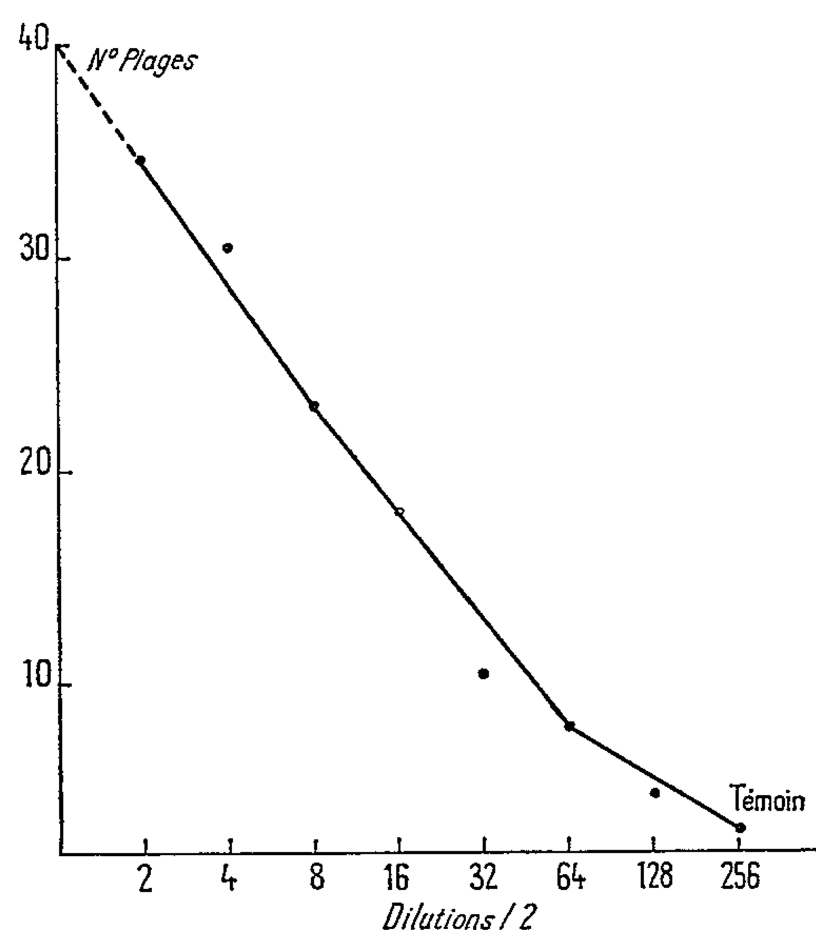
1. L'action stimulatrice de l'adénovirus sur la production de virus K peut être observée lorsque les deux virus sont inoculés simultanément, mais également lorsque le virus K est ajouté 5 jours après l'infection des cellules par l'adénovirus 12. A ce moment, l'adénovirus n'existe pas dans les cellules de rat sous la forme de virion structuré.

2. Il existe une relation linéaire entre la dose d'adénovirus 12 et l'activité stimulatrice, sur la production des plages de virus K (courbe A).

Comme rapporté précédemment ([3]) l'adénovirus 12 est cultivé pendant 48-72 h, sur cellules de reins embryonnaires humains. Après extraction de la phase cellulaire à froid, ultracentrifugation (Ultracentrifugeuse

Spinco rotor 40, 40 000 t/mn pendant 3 h, 120 000 G), les 2/3 supérieurs conservent une activité stimulatrice significative. Une préparation similaire provenant de cellules non infectées n'a aucune action.

Le tableau I montre l'action de la trypsine RNAse et DNAse sur le stimulon. Les trois séries d'expériences ont été réalisées avec la même préparation de stimulon et la même suspension de virus K, contenant 25 PFU/ml. Seuls les lots de cellules embryonnaires de rat ont varié. Au moment des lectures, on n'observait pas de plage due au virus K dans les séries témoins, alors que les séries traitées par le stimulon en contenaient. On note que cette activité stimulante est réduite d'une façon significative



Courbe A. — Corrélation entre le nombre des plages produites par le virus K dans les cellules embryonnaires de rat, et la dilution du stimulon.

par 100 μg de trypsine cristallisée, mais non par la RNAse ou la DNAse. On peut donc conclure que l'activité biologique observée est liée à une protéine présente dans la préparation.

Rapports avec la production et l'action de l'interféron. — Comme le virus K du rat obtenu après infection mixte ne contenait pas d'antigène structural détectable provenant de l'adénovirus 12 ([3]), nous avons pensé que l'adénovirus 12 agit comme antagoniste de l'interféron.

Les préparations brutes de stimulon n'ont aucune action sur la production d'interféron par les virus Sendaï dans les cellules de rat. Toutefois, une inhibition significative de l'action protectrice de l'interféron est observée dans l'expérience résumée dans le tableau II. Les cellules de rat, cultivées en boîtes de Pétri, sont traitées, sauf une série témoin, pendant 24 h, avec une préparation d'interféron-rat, obtenue à l'aide du virus Sendaï. Avant l'inoculation du virus révélateur, elles sont soigneusement lavées, afin

TABLEAU I.

Action de la trypsine RNAse et DNAse sur le stimulon.

Expérience n°.	Inoculum.	Milieu.	Nombre de plages (*). Stimulon + milieu.	Stimulon + 100γ trypsine crist.	Stimulon + 100γ RNAse.	Stimulon + 100γ DNAse.
1.	Cellules embry. de rat...	0	7	1	N.F.	12
	Virus K, 25 PFU.......	–	6	1	–	8
2.	Cellules embry. de rat...	0	9	0	6	10
	Virus K, 25 PFU.......	–	3	3	2	5
3.	Cellules embry. de rat...	0	14	6	9	19
	Virus K, 25 PFU......	–	5	2	10	21
	TOTAL.............	–	44	13	27	75
	Moyenne générale...	–	7,21 ± 3,96	2,16 ± 2,09	6,75 ± 5,91	12,5 ± 5,7

$t = 3,88\ (0,01 - 0,02)$

(*) Dans les séries d'expériences aucune plage liée au virus K n'a été observée dans les cellules non traitées par le stimulon, au moment de la lecture.

TABLEAU II.

Inhibition de l'action de l'interféron par le stimulon.

	Nombre de plages. Témoins. 0.	Dilutions d'interféron. 1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.	1/64.
8 U stimulon + 25 PFU virus K............	37, 40, 47 Moy : 41	21, 20 Moy : 20,5	26, 24 Moy : 25	13, 21 Moy : 17	27, 22 Moy : 24,5	21, 28 Moy : 24,5	22, 30 Moy : 26
Milieu témoin + 25 PFU virus K............	23, 27, 20, 16 Moy : 21	0, 0 Moy : 0	5, 1 Moy : 3	7, 3 Moy : 5	6, 3 Moy : 4,5	5, 6 Moy : 5,5	12, 9 Moy : 10

Moy : nombre moyen des plages.

d'éliminer l'interféron résiduel. Une série de ces boîtes de Pétri est inoculée avec 30 PFU de virus K (ce virus ne produit pas d'interféron, toutefois il est très sensible à son action). Une autre série est inoculée avec 30 PFU de virus K et 8 unités de stimulon, 1 ml. On note :

a. dans les cellules de la série témoin, sans interféron, mais traitées par le stimulon, le nombre de plages de virus K est le double du nombre de plages observées dans les cultures témoins non traitées par le stimulon;

b. dans les cellules traitées par l'interféron seul, la multiplication virale est inhibée jusqu'à la dilution $\geqq 64$;

c. dans les cellules traitées par l'interféron et le stimulon, ce dernier diminue l'action inhibitrice de l'interféron et ramène le nombre de plages au nombre observé dans les témoins non traités par l'interféron ni par le stimulon.

Résumé et Conclusion. — Nos constatations laissent supposer que les virus induisent dans les cellules la formation de substances qui favorisent leur multiplication, aux dépens des facteurs de défense cellulaire. On peut penser que :

1. Certains bloquent la synthèse de RNA messagers cellulaires [(5), (6)], et agissent ainsi sur la synthèse de toutes les protéines cellulaires, y compris l'interféron.

2. Les stimulons au contraire, n'agissent pas sur la synthèse de l'interféron, mais annulent son action, même s'ils sont administrés 24 h après l'interféron. D'après les travaux récents [(7), (8)], l'interféron n'agirait pas directement sur la multiplication virale, mais indirectement, en déri-primant la synthèse d'une autre protéine. Les stimulons agiraient donc en s'opposant à l'action de cette protéine. Il paraît très probable que de tels stimulons sont induits dans les cellules par la plupart des virus et qu'il existe un équilibre entre stimulon et interféron.

Le caractère pathogène ou atténué d'un virus pour telle ou telle cellule, pourrait dépendre de la chronologie d'apparition et de l'interaction de ces deux facteurs antagonistes. Des expériences en cours semblent indiquer que les stimulons sont synthétisés et agissent à une phase précoce du cycle de l'infection virale. Il paraît également possible que certains virus défectueux pour la production de stimulons ne peuvent se multiplier dans les cellules en l'absence d'un virus associé, induisant les formations de telles substances.

Comme la production de stimulon dépend apparemment du génome viral, il est vraisemblable que ce nom ne désigne pas une substance, mais un groupe de substances, dont les caractères biologiques restent à étudier.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Françoise Robbe-Fossat.

(2) CH. CHANY, *Virology*, 13, 1961, p. 485-492.

(3) C. BRAILOVSKY et CH. CHANY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2634.

(4) C. BRAILOVSKY, *Ann. Inst. Pasteur* (sous presse).

(5) H. B. LÉVY, *Virology*, 15, 1961, p. 173-184.

(6) R. FRANKLIN et D. BALTIMORE, 24 Abstr. 17 *Am. Symposium on Fund. Cancer Res.*, 1963.

(7) R. FRIEDMANN et J. A. SONNABEND, Communication personnelle, *Interferon Information Exchange Group*, n° 6 22, 1965.

(8) J. TAYLOR, *Virology*, 25, 1965, p. 340-349.

(*Institut de Recherches sur le Cancer du C. N. R. S.*,
B. P. n° 8, *Villejuif, Seine*
et *Groupe de Recherches sur les Virus*
de l'Institut National de la Santé et de la Recherche médicale,
Hôpital Saint-Vincent de Paul,
74, *avenue Denfert-Rochereau, Paris*, 14e.)

MÉDECINE. — *Sur l'action hépatotrope de la diéthylnitrosamine (DEN) en injection hypodermique chez le Cobaye.* Note (*) de M. **Charles Lombard**, présentée par M. Clément Bressou.

La voie hypodermique aboutit comme la voie buccale à la cancérisation du foie, mais avec un pourcentage de succès bien inférieur.

Cette cancérisation se superpose intégralement à l'aminocancérisation du foie du rat.

Le cobaye traduit sa résistance en ne cancérisant presque exclusivement que son foie et, comparativement aux autres rongeurs, son originalité, par la constance de sa cirrhose.

L'action hépatocancérogène de la DEN n'ayant été jusqu'ici établie que *per os* chez le Cobaye [(1) à (4)], il y avait lieu de se demander si l'emploi d'une voie d'administration plus rigoureuse, quant au chiffrage exact de la quantité de DEN introduite dans l'organisme, ne modifierait pas les données acquises quant aux doses et au temps de latence nécessaires pour cancériser le foie, à la durée de survie des animaux et aux modifications corrélatives de leur poids.

Pour le vérifier, nous avons injecté à 15 cobayes : 4 mâles et 11 femelles, âgés de 2 mois environ, d'un poids moyen de 440 g, d'une souche indemne de tumeur provenant du Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire de Gif-sur-Yvette, sous la peau du pli de l'aîne, tantôt à droite, tantôt à gauche, une solution de DEN dans l'eau distillée (chez neuf animaux) ou dans du sérum physiologique (chez six animaux). Les deux modes de solution se sont montrés équivalents et les deux sexes également sensibles.

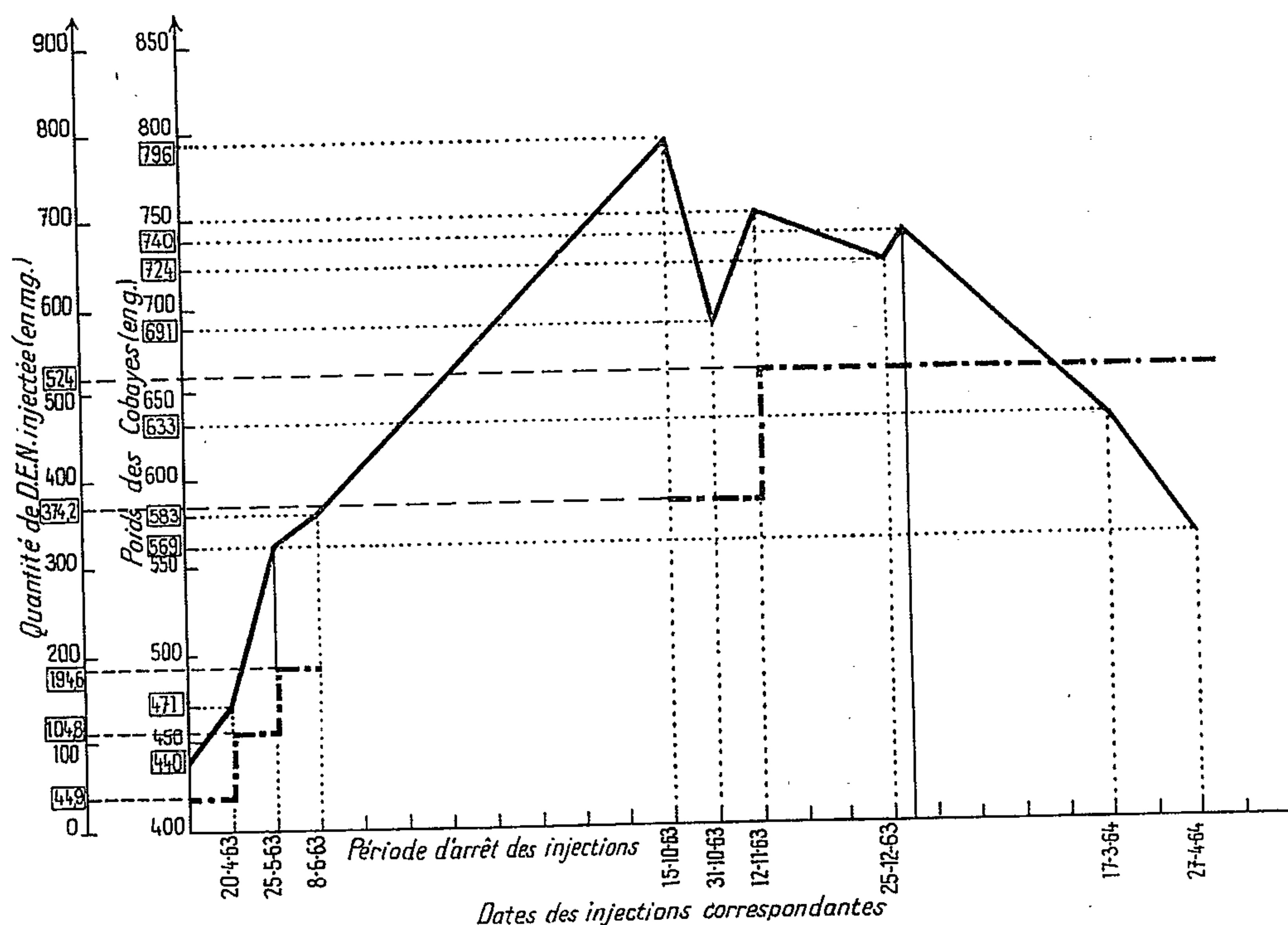
Le taux de la solution allait progressivement croissant de 1/250 pour la 1re série d'injections à 5/250 pour la 5e série. Trois séries d'injections furent pratiquées en un premier temps du 20 avril au 8 juin 1963, deux séries (4e et 5e) en un deuxième temps du 12 octobre au 16 novembre 1963. Les 1re et la 4e séries portaient sur 18 jours, la 2e et la 3e sur 12, la 5e sur 6. Nombre d'injections pratiquées par période de 6 jours : 2, à l'exception de la dernière qui en comporta 4. Un repos de plusieurs jours séparait toujours deux séries d'injections successives.

Les animaux recevaient une alimentation normale : aliment complet vitaminisé AD des Établissements Piétrement avec carottes et salade.

Le tableau joint indique les quantités de DEN administrées aux cobayes jusqu'au moment de leur mort.

Il montre que *la durée maximale de survie des cobayes après le début de l'expérimentation ne dépasse pas un an* et que la dose totale de 500 mg/kg de poids vif de DEN injectée constitue un cap difficile à dépasser puisque 7 cobayes sur 15 n'ont pu le franchir. Comme l'indique le graphique, à partir d'une dose totale maximale de 524 mg, on note une chute sensible progressive du poids moyen des animaux de 752 à 400 g.

Tous les cobayes, à l'exception de 2 d'entre eux (74 *et* 87) *sacrifiés pour des recherches histochimiques, ont succombé à une congestion pulmonaire* encore que leur local fût, en dehors de l'été, normalement chauffé. Cette fragilisation s'explique par les lésions hépatiques qu'ils portaient. Il suffit, en effet, dans ces conditions, d'une chute minime de température, en particulier durant la nuit, pour entraîner leur mort par refroidissement.



Courbe des variations de poids des cobayes
en fonction de la dose totale de DEN injectée.

Ces lésions hépatiques sont entièrement superposables à celles décrites dans l'aminocancérisation du foie du rat tant en ce qui concerne la dislocation de l'architecture lobulaire, la précocité et les caractères des lésions des hépatocytes, les processus prolifératifs aboutissant aux lésions de cholangiomatose d'une part, à la formation de nodules et adénomes trabéculaires d'autre part.

La prolifération régénératrice des cellules hépatiques que traduisent nodules et adénomes ne s'observe que chez les cobayes ayant survécu 7 mois au début de l'expérimentation et ayant reçu, sauf une exception (374,2 mg : cobaye 75), 524 mg de DEN; la cholangiomatose chez tous ceux ayant reçu 374,2 mg de DEN.

Par contre, les lésions cellulaires de précancérisation sont constantes et se développent aussi hâtivement que soit survenue la mort (48[e] jour

Tableau indiquant la dose totale de DEN administrée à chacun des 15 cobayes et les variations de poids de ceux-ci.

Numéros des animaux.	Sexe.	Poids des animaux (g). 1963 20 avril.	8 mai.	25 mai.	8 juin.	15 oct.	31 oct.	12 nov.	16 nov.	25 déc.	30 déc.	1964 17 fév.	17 mars.	27 avril.
70...........	F							Mort (670 g)	...	...	...	...	...	...
80...........	»				Mort (520 g)	...	...	...	...	...	...	...	...	...
90...........	»									Mort (580 g)	...	...	...	...
100...........	»							Mort (570 g)	...	...	...	..	...	...
74...........	M								Sacrifié (740 g)	...	...	...	...	...
75...........	»							Mort (640 g)	...	...	...	...	...	...
76...........	»												Mort (740 g)	...
77...........	»					Mort (570 g)	...	...	...	...	...	...	...	...
78...........	»							Mort (570 g)	...	...	...	...	...	...
79...........	»													Mort (400 g)
84...........	»							Mort (660 g)	...	...	...	...	...	...
85...........	»										Mort (680 g)	...	...	...
86...........	»							Mort (670 g)	...	...	...	...	...	...
87...........	»											Sacrifié (760 g)	...	...
88...........	»							Mort (730 g)	...	...	...	...	...	...
Nombre total d'animaux...	15	15	15	15	14	13	13	6	5	4	3	2	1	0
Poids moyen (g)........	–	440	471	569	583	796	691	750	752	724	740	633	570	400
Quantité totale de DEN reçue (mg)......	-	—	44,9	104,8	194,6	194,6	374,2	374,2	524	524	524	524	524	524

F, femelle; M, mâle.

après le début de l'expérimentation : cobaye 80) et aussi faible qu'ait été la dose de DEN administrée (194,6 mg : cobaye 80).

Quant à la cancérisation du foie proprement dite, si nous avons noté chez les 15 cobayes expérimentés les signes cytologiques de la malignité, elle ne se manifesta par un épithélioma typiquement constitué que chez trois d'entre eux (cobayes 100, 76 et 79) ayant survécu respectivement 7, 11 et 12 mois au début de l'expérimentation et reçu 374,2 mg de DEN pour le cobaye 100, 524 mg pour les deux autres. Il s'agissait d'un épithélioma trabéculaire et sarcomatiforme chez le cobaye 76 avec généralisation à la rate et aux poumons, hépatocarcinomateux et cholangiomateux chez le cobaye 79, surtout anaplasique chez le cobaye 100.

Résultats sensiblement superposables pour la durée de la période de latence à ceux obtenus par Druckrey, Preussmann et Schmähl qui réalisent *per os* l'hépatocancérisation du cobaye en 8 à 10 mois, mais différents quant à la dose nécessaire. Druckrey et coll. utilisent une dose totale de 1200 mg/kg de poids vif alors que deux de nos cobayes cancéreux ont reçu seulement 656 mg/kg (cobaye 100) et 708 mg/kg (cobaye 76). Ce qui prouve qu'il faut compter pour la dose totale nécessaire avec l'individu. Ce qui prouve aussi, en face des 100 % de succès de Druckrey et coll., que la voie hypodermique convient moins bien que la voie buccale.

Le cobaye ne cancérise pratiquement que son foie. Les autres tissus et organes apparaissent cancérorésistants. Sur 15 cobayes nous n'avons relevé, en effet, en dehors des lésions hépatiques, qu'un adénocarcinome de la muqueuse pituitaire (cobaye 79) et un papillome de la trachée (cobaye 100).

Dernier point caractérisant l'action de la DEN chez le Cobaye : *le développement constant de la cirrhose* à l'inverse de ce qui se passe chez la Souris et le Hamster. Celle-ci ne tient pas à une carence : les animaux étaient normalement nourris. Elle n'est pas fonction de la dose se rencontrant aussi bien chez les cobayes ayant reçu seulement 194,6 mg de DEN que chez ceux en ayant reçu 524. Et comme la Souris et le Hamster cancérisent leur foie aussi bien que le Cobaye, force est de conclure que la cancérisation se poursuit indépendamment des lésions cirrhotiques.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) M. F. ARGUS et C. HOCH-LIGETI, *J. Nat. Cancer Inst.*, 30, 1963, p. 533-551.
(2) H. DRUCKREY, R. PREUSSMANN et D. SCHMÄHL, *Acta Unio Int. contra Cancrum*, 19, nos 3-4, 1963, p. 510-512.
(3) H. DRUCKREY et D. STEINHOFF, *Naturw.*, 49, 1962, p. 497-498.
(4) C. THOMAS et D. SCHMÄHL, *Z. Krebsf.*, 65, 1963, p. 531.

(*Centre d'Études et de Recherches de Cancérologie comparée, École Nationale Vétérinaire, 93, rue Riquet, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 NOVEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. **Robert Legendre** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Jacques Bourcart*.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Robert Courrier** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie cette brochure qui vient de paraître : *Le C. N. R. S. : 25 ans de recherche scientifique.* On y trouvera le bilan de l'activité de cet Organisme et de ses réalisations depuis sa création. L'exposé est précédé de préfaces rédigées par MM. Gaston Palewski, Christian Fouchet, Louis de Broglie, Francis Perrin, Marcel Bataillon et Robert Courrier.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La Famine*, par Charles Richet et Antonin Mans.

2° Office international des Épizooties : *Rapport du Directeur à la XXXIII*e *Session générale du Comité de l'Office International des Épizooties, Paris*, 24-29 *mai* 1965, par René Vittoz.

3° Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique : *La Lutte Biologique, Rapport Général de la Commission d'Études.*

4° Jagellonian University : *Four hundred years of the Copernican heritage*, par Eugeniusz Rybka.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Albert Caquot** signale la présence de M. **Zbigniew Wasiutynski**, Professeur du Génie civil à l'École Polytechnique de Varsovie, Correspondant de l'Académie polonaise des Sciences. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Putney, London, le 20 septembre 1965, de M. **Arthur Holmes**, Associé étranger. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Jean Wyart**.

La séance est levée à 15 h 45 m.

COMITÉ SECRET (1).

Sur la proposition d'une commission spéciale, l'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis à M. le Ministre de l'Agriculture :

L'Académie des Sciences,

Après avoir pris connaissance des modifications apportées récemment à l'organisation de l'enseignement supérieur de l'Agriculture et particulièrement de l'enseignement forestier,

Souhaite vivement qu'à l'issue de la première année d'études, correspondant au « tronc commun » dans l'École nationale du Génie rural, des Eaux et Forêts, les ingénieurs se destinant à la pratique forestière suivent, pour leur seconde année, l'enseignement spécialisé qui serait donné à l'ancienne École nationale des Eaux et Forêts de Nancy,

Appelle l'attention de Monsieur le Ministre de l'Agriculture sur l'intérêt national qui s'attache à la persistance de présences étrangères dans cet enseignement à laquelle est attachée la haute tradition de cette École.

(1) Séance du 4 octobre 1965.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *D'après la topologie du tore à deux dimensions dans l'espace à trois, ergodicité des trajectoires sur le tore à trois dimensions dans l'espace à quatre, en l'absence de cycles.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**, Membre de l'Académie.

Suite de la Note (*). Démonstration du théorème topologique dans le cas général.

Dans le cas où sur μ_1, x_1 croît d'abord de sa valeur initiale ξ_1 son maximum $\xi_1 + m$ pour décroître ensuite du dernier à la première, nous avons montré l'existence du continu φ_0 joignant λ_0 à λ'_0 et sur lequel $d = x_1 - x = p$.

Dans le cas général où, sur le parcours de μ_1, x_1 a des oscillations d'amplitude quelconque, montrons par quelle voie s'élimine la difficulté de ces franchissements, en des sens alternés, des lignes $x_1 = p$, $x_1 = p + 1$.

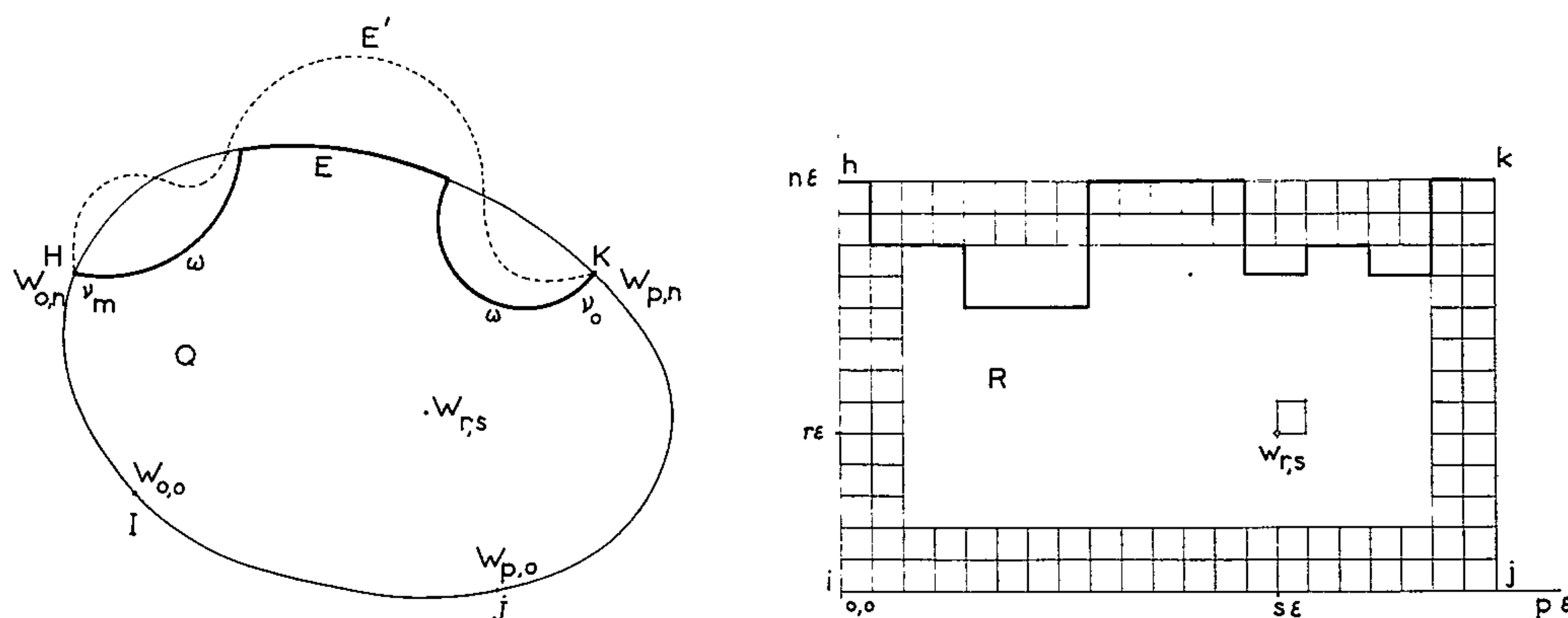
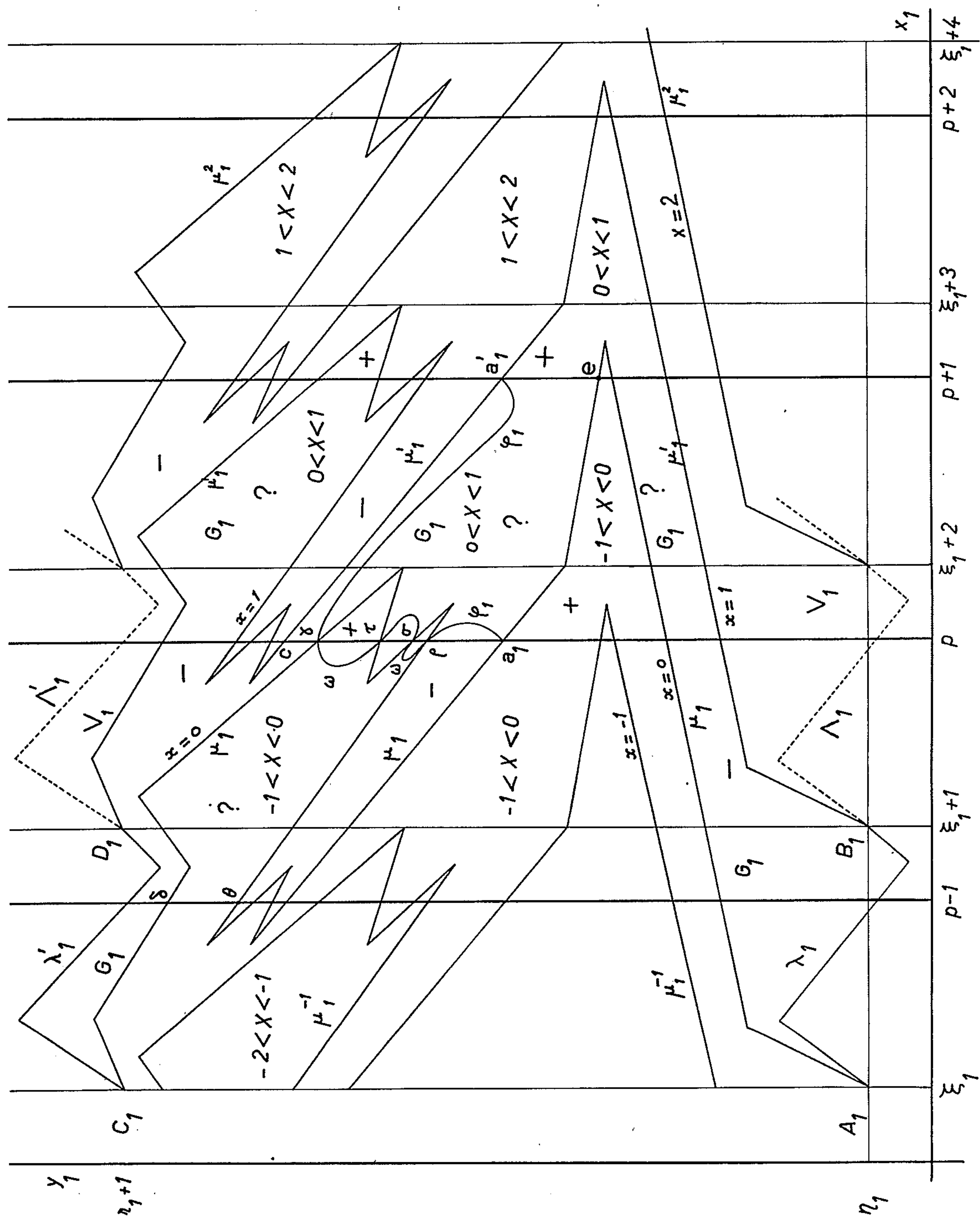


Fig. 1.

Je rappelle le raisonnement établissant le principe fondamental de la topologie du plan. Il est présenté sous une certaine forme dans ma Note de 1950 ([2]). Je l'adapte ici au cas nous intéressant.

Voici l'hypothèse. Un contour fermé Q et son intérieur appartiennent à deux ensembles ouverts disjoints E, E' (qui seront ici, l'un $d < p$, l'autre $d > p$), complétés par un ensemble fermé (qui sera leur frontière commune non extérieure à Q($d = p$). Q contient un arc HIJK entièrement formé de points situés à distance nulle de E, tandis que les points K et H sont chacun l'extrémité d'un arc intervalle appartenant à E', celui-ci pouvant renfermer sur HK plusieurs arcs majeurs disjoints (*fig.* 1).



x_1
y_1
ξ_1+4
$p+2$
ξ_1+3
$p+1$
ξ_1+2
p
ξ_1+1
$p-1$
ξ_1
η_1+1
η_1
$1<X<2$
$0<X<1$
$-1<X<0$
$-2<X<-1$
$x=2$
$x=1$
$x=0$
$x=-1$
A_1
B_1
C_1
D_1
G_1
V_1
Λ_1
Λ'_1
λ_1
λ'_1
μ_1
μ'_1
μ^2_1
μ^{-1}_1
a_1
a'_1
φ_1

Fig. 2.

En vertu de la biconnexité du plan, pour tout $\varepsilon > 0$ et p, n étant deux entiers positifs assez grands, on peut former un réseau de points $W_{r,s}$ $(0 \leq r \leq p, 0 \leq s \leq n)$ appartenant ou intérieurs à Q, de façon que la distance $W_{r,s}W_{r',s'} < \varepsilon$ si $|r'-r|+|s'-s|=1$, et $W_{0,s}$ est sur HI, $W_{r,0}$ sur IJ, $W_{p,s}$ sur JK, $W_{r,n}$ sur KH. Au point $W_{r,s}$ nous faisons correspondre dans un plan le point $w_{r,s}(r\varepsilon, s\varepsilon)$. Ces points w sont les sommets de carrés décomposant un rectangle R de sommets h, i, j, k correspondant à H, I, J, K.

Considérons les carrés dont un sommet au moins correspond à un $W_{r,s}$ situé à distance nulle de E. Ces carrés forment des domaines (ensemble ouvert accru de sa frontière). Δ l'un de ces domaines, contient tous les

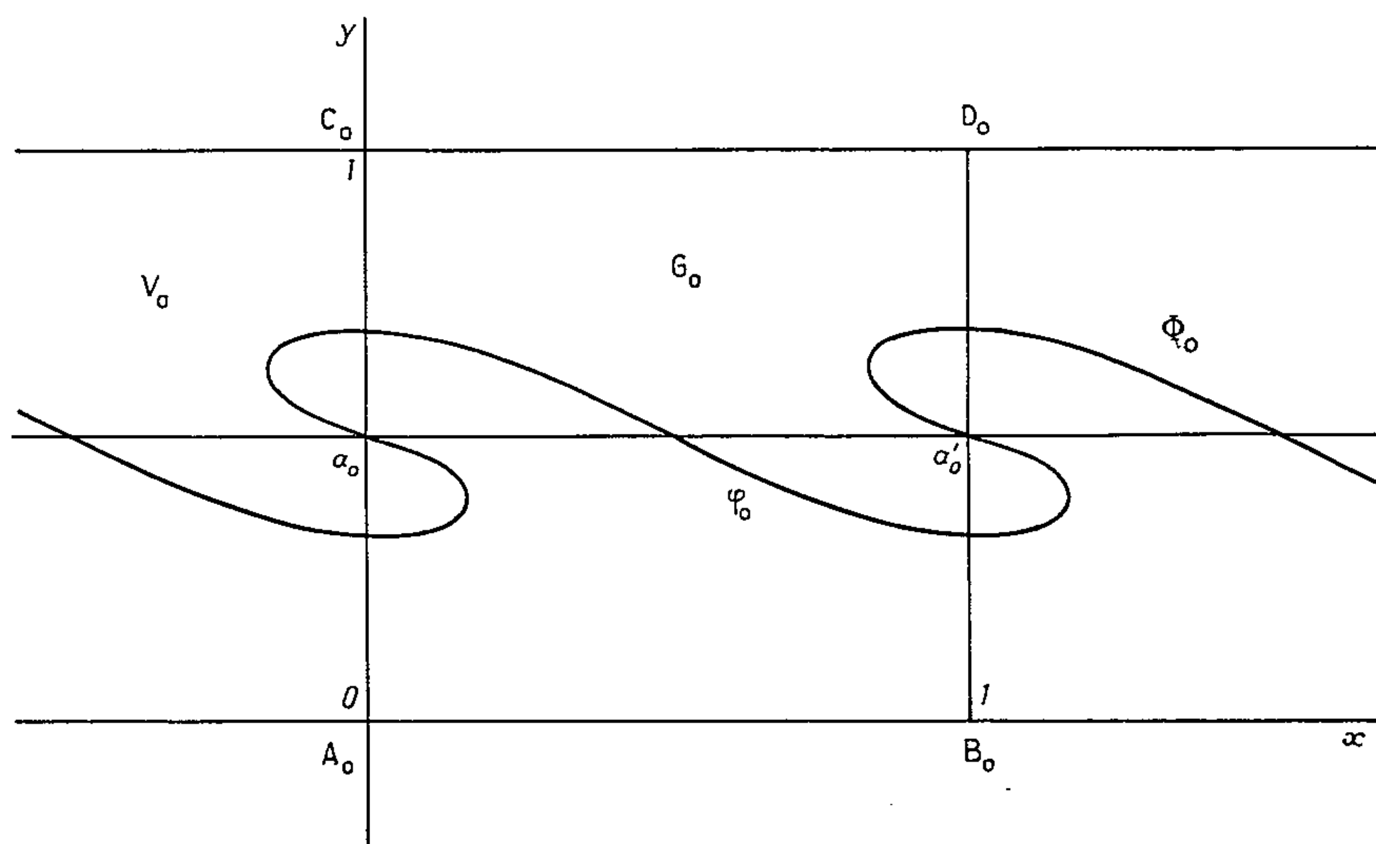


Fig. 3.

carrés bordant les trois côtés $hijk$ de R. Le cycle des côtés frontières de Δ, commencé par $hijk$ se clôt par une chaîne dont les sommets w correspondent à des points W, soit $\nu_0 = \mathrm{K}, \ldots, \nu_u, \ldots, \nu_m = \mathrm{H}$, situés, soit sur KH, soit à l'intérieur de Q. Dans ce dernier cas, ν_u est situé dans E' et distant de E de moins de 2ε. Quand ε tend vers zéro, la chaîne de points ν_u tend vers un continu ω reliant K à H; ω est formé d'arcs intérieurs à Q et frontières de E, et possiblement aussi d'intervalles de KH intérieurs à E.

La figure 2 facilitera l'intelligence du raisonnement suivant :

Nous appliquons la dernière conclusion obtenue au contour Q formé par : 1° l'arc $\gamma\delta$ de μ_1; 2° le segment $\delta\theta$ de la droite $x_1 = p-1$; 3° l'arc $\theta\rho$ de μ_1; 4° le segment $\rho\gamma$ de $x_1 = p$. Sur le parcours $\gamma\delta\theta\rho$, analogue à HIJK, $d < p$; sur le segment $\rho\gamma$, analogue à KH, nous trouvons un intervalle $\rho\sigma$, où $d > p$; puis l'intervalle $\sigma\tau$, où $d < p$; enfin, l'intervalle $\tau\gamma$, où $d > p$; $d = p$ aux quatre points ρ, σ, τ, γ. Le rôle de E est ici joué par l'ensemble $d < p$. Dès lors, un continu ω pouvant renfermer l'intervalle $\sigma\tau (d < p)$ et intérieur à Q par ses autres points $(d = p)$ joint ρ à γ. Ajouté à $c\gamma$ et ρa_1,

il joint c à a_1 par un continu ca_1 dont chaque point est à distance nulle de l'ensemble $d < p$, comme dans l'exemple simplifié. Si l'arc $a'_1 e$ de μ'_1 présentait des sinuosités où alternativement $d < p$ et $d > p$, on les éliminerait de la même façon. Dès lors, comme plus haut, a_1 et a'_1 sont reliés par un continu φ_1 où $d = p$; mais ici φ_1 peut déborder sur les régions $-1 < x < 0$ et $1 < x < 2$ (il n'est pas impossible que la ligne λ_1 vienne elle-même couper l'intervalle $a_1 c$ de $x_1 = p$. En ce cas, φ_1 sortirait de la région V_1.

Imprimons à φ_0 toutes les translations $(n, 0)$. Nous obtenons une ligne Φ_0 représentant H et où, y restant compris entre deux limites, x varie de $-\infty$ à $+\infty$ (*fig.* 3). Sur Φ_0 opérons toutes les translations $(0, p)$. Nous avons la représentation totale de H dans le plan $z = 0$ et nous nous rendons compte de l'influence d'un changement d'origine sur C^2 pour la représentation φ_1 de H.

Observons encore que, sur μ_1, si a_1 n'est pas le point de longitude extrême $\xi_1 + m$, l'arc de retour de μ_1 à partir de cette extrémité donne lieu à un second continu H′ de type $(1, 0)$. Si la partie entière de m est $2 + k$ $(k < 1)$, nous aurons pour k entiers consécutifs $p, \ldots, p + k - 1$, en tout $2k$ continus analogues à H.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(*Institut Henri-Poincaré,* 11, *rue Pierre-Curie,* 5e).

LOGIQUE. — *Nombre de lettres nécessaire pour écrire une fonction symétrique de n variables.* Note (*) de M. **Georges Hansel**, présentée par M. Jean Leray.

Introduction. — Considérons la fonction symétrique de n variables :

$$(1)\qquad F_n^p(x_1, x_2, x_n) = \sum_{1 \leq i_1 < i_2 \ldots < i_p \leq n} x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_p}.$$

Nous pouvons nous poser à propos de cette fonction les deux problèmes suivants :

Problème I. — Quel est le nombre minimal A_n^p de lettres nécessaire pour écrire la fonction $F_n^p(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ lorsque les seules opérations permises sont la multiplication et l'addition ? Ce problème peut se formuler du point de vue de la théorie des circuits : quel est le nombre minimum de contacts (de fermeture) nécessaire pour construire entre deux extrémités I et T un schéma de la fonction $F_n^p(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ (1) ayant les propriétés suivantes :

1° Le schéma est de type série-parallèle;

2° Tous les chemins entre I et T contiennent le même nombre de contacts;

3° Aucun chemin n'est réalisé deux fois.

Problème II. — Quel est le nombre minimal E_n^p de contacts (de fermeture) nécessaire pour construire un schéma de type quelconque réalisant la fonction F_n^p (aucune des propriétés 1°, 2°, 3° n'étant alors exigée).

Première partie : *Étude de la fonction*

$$F_n^2(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} x_i x_j.$$

M. Lupanov (2) avait montré que le nombre E_n^2 (solution du problème II) obéit aux inégalités

$$\frac{C_1 n \operatorname{Log}_e n}{\operatorname{Log}_e \operatorname{Log}_e n} \leq E_n^2 \leq C_2 n \operatorname{Log}_e n,$$

C_1 et C_2 étant des constantes.

Dans une Note précédente (3) nous avons montré que lorsque $2^k \leq n \leq 2^{k+1}$, E_n^2 peut être encadré de façon plus précise par les inégalités

$$(1)\qquad n \operatorname{Log}_2 n \leq E_n^2 \leq n(k+2) - 2^{k+1}.$$

Nous allons montrer maintenant :

1° que l'expression exacte de E_n^2 est

$$E_n^2 = n(k+2) - 2^{k+1} \qquad \text{pour} \quad 2^k \leq n \leq 2^{k+1};$$

2° que $E_n^2 = A_n^2$, c'est-à-dire que pour la fonction $F_n^2(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ les deux problèmes posés plus haut admettent la même solution.

A. Théorème 1. — *Quel que soit n vérifiant* $2^k \leqq n \leqq 2^{k+1}$, *on a*

$$E_n^2 = n(k+2) - 2^{k+1}.$$

Démonstration. — D'après les inégalités (1), nous savons déjà que $E_n^2 \leqq n(k+2) - 2^{k+1}$.

Nous allons démontrer maintenant que $E_n^2 \geqq n(k+2) - 2^{k+1}$ en effectuant un raisonnement par l'absurde.

Supposons que pour un nombre n vérifiant $2^k \leqq n \leqq 2^{k+1}$, il existe une réalisation de $F_n^2(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ utilisant un nombre K_n^2 de contacts avec

(1) $$K_n^2 \leqq n(k+2) - 2^{k+1} - 1.$$

Il est alors possible de construire une réalisation de $F_{n+1}^2(x_1, x_2, \ldots, x_{n+1})$ utilisant un nombre de contacts $K_{n+1}^2 \leqq (n+1)(k+2) - 2^{k+1} - 1$.

En répétant ce raisonnement, on pourrait parvenir à un schéma de $F_{2^{k+1}}^2(x_1, x_2, \ldots, x_{2^{k+1}})$, utilisant un nombre de contacts

$$K_{2^{k+1}}^2 \leqq (k+1)\, 2^{k+1} - 1,$$

ce qui est impossible, d'après les inégalités (1).

B. Démonstration de l'égalité $A_n^2 = E_n^2$.

Lemme 1. — *Quel que soit* λ *compris entre* 0 *et n, les nombres* A_n^2, A_λ^2, $A_{n-\lambda}^2$ *vérifient l'inégalité* $A_n^2 \leqq n + A_\lambda^2 + A_{n-\lambda}^2$.

Ce lemme se démontre d'une manière analogue au lemme 3 de notre Note précédente [3] qui démontrait cette inégalité pour les nombres E_n^2.

Lemme 2. — *Pour n vérifiant* $2^k \leqq n \leqq 2^{k+1}$, *on a l'inégalité*

$$A_n^2 \leqq n(k+2) - 2^{k+1}.$$

Ce lemme se démontre par récurrence à partir du lemme précédent.

Théorème 2. — *Quel que soit n*, $A_n^2 = E_n^2$:

1° $A_n^2 \geqq E_n^2$, car les schémas répondant au problème II comprennent comme cas particuliers ceux répondant au problème I.

2° $A_n^2 \leqq n(k+2) - 2^{k+1} = E_n^2$, d'après le théorème 1 et le lemme 2.

Deuxième partie : *Étude de la fonction*

$$F_n^p(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{1 \leqq i_1 < i_2 \ldots < i_p \leqq n} x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_p}.$$

Nous divisons les n variables en deux groupes (non vide) :

$$\underbrace{x_1 x_2 \ldots x_l}_{A}, \quad \underbrace{x_{l+1} \ldots x_n}_{B}.$$

Nous pouvons énoncer :

Théorème 3. — *La fonction* $F_n^p(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ *peut se décomposer suivant la formule* :

$$F_n^p(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{i=\mathrm{Max}(0, l+p-n)}^{i=\mathrm{Min}(p, l)} F_l^i(x_1, x_2, \ldots, x_l)\, F_{n-l}^{p-i}(x_{l+1}, \ldots, x_n).$$

Cette décomposition s'obtient en regroupant les chemins $x_{i_1}x_{i_2}\ldots x_{i_p}$ *suivant le nombre de variables qu'ils ont en commun avec le groupe* A (*ou* B).

Ce théorème, permet de construire par récurrence sur n toute fonction F_n^p. Supposons maintenant que la construction obéisse aux règles supplémentaires suivantes :

a. Ayant construit toutes les fonctions jusqu'à l'ordre $n-1$, l'ensemble des fonctions $F_n^p(p=1, 2, \ldots, n)$ sont construites en utilisant le même nombre l_n définissant la partition des variables en deux groupes A et B :

$x_1, x_2, \ldots, x_{l_n}$ sont les variables du groupe A;

$x_{l_n+1}, x_{l_n+2}, \ldots, x_n$ sont les variables du groupe B.

Nous noterons $D_n^p(l_2, l_3, \ldots, l_n)$ le nombre de contacts nécessaires pour construire la fonction $F_n^p(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, lorsque les nombres définissant les partitions successives sont $l_2, l_3, \ldots, l_n$.

b. Nous choisissons des nombres $l_i\,(i=2, 3, \ldots, n)$ tels que $l_i=[i/2]=$ plus petit entier inférieur ou égal à $i/2$.

Nous posons alors $G_n^p=D_n^p\{[2/2], [3/2], \ldots, [n/2]\}$.

G_n^p est une borne supérieure pour A_n^p.

Nous pouvons énoncer :

Théorème 4 (théorème de dualité) :

$$D_n^p(l_2, l_3, \ldots, l_n)=D_n^{n-p+1}(l_2, l_3, \ldots, l_n).$$

Ce théorème se démontre par récurrence sur l'ordre n des fonctions F_n^p. Les nombres G_n^p vérifient les relations de récurrence indiquées par le lemme suivant :

Lemme 3. — *Pour* $p\leq n+1/2$:

Si n est pair, $n=2t$,

$$G_{2t}^p=G_{2t}^{p-1}+2G_t^p;$$

Si n est impair, $n=2t+1$,

$$G_{2t+1}^p=G_{2t+1}^{p-1}+G_t^p+G_{t+1}^p.$$

Ces relations sont obtenues en utilisant la décomposition définie par le théorème 1.

On peut alors démontrer :

Théorème 5. — *Les nombres* G_n^p *vérifient les inégalités suivantes* :

— *pour* $p-1\leq n\leq 2(p-1)$:

$$G_n^p\geq\frac{n(\mathrm{Log}_2 n)^{n-p}}{\overline{n-p}!};\qquad(2)$$

— *pour* $2(p-1)<n$:

$$G_n^p\geq\frac{n(\mathrm{Log}_2 n)^{p-1}}{\overline{p-1}!}.\qquad(3)$$

[L'inégalité (2) s'applique aux nombres G_n^p calculés en appliquant la règle de dualité, l'inégalité (3) s'applique aux autres].

Ce théorème se démontre en utilisant le lemme 3 et en effectuant une double récurrence sur n et p.

THÉORÈME 6. — *Lorsque* $n = 2^k$, *le nombre* G_n^p *se met sous la forme*

$$G_p^n = n\,P_p(k),$$

ou $P_p(k)$ *est la valeur prise par un polynome* $P_p(x)$ *de degré* $p-1$ *lorsque* $x = k$.

Démonstration. — Supposons que $n = 2^k$ et posons

$$\frac{G_n^p}{n} = P_p(k).$$

En utilisant la première relation de récurrence du lemme 3 on peut montrer que la différence finie d'ordre $(p-1)$ de la fonction $P_p(k)$ est une constante d'après l'identité de Grégory $P_p(k)$ est donc un polynome de degré $p-1$.

En utilisant le lemme 3 et le théorème de dualité, il est facile de déterminer par récurrence les nombres G_n^p, puis en utilisant la décomposition de Grégory de déterminer les coefficients des polynomes $P_p(x)$.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) La fonction $F_n^p(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ est alors considérée comme booléenne.

(2) O. B. LUPANOV, *Soviet Physics Doklady*, 7, nº 6, 1962, p. 486-489.

(3) G. HANSEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6037.

(95, *rue Boileau, Paris*, 16e.)

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur un problème de Borel au sujet de la raréfaction.* Note (*) de M. **Leonard Urbanek**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On résout un problème de Borel, posé par lui-même dans son livre [1], au sujet de la notion de la raréfaction relative maximum R, introduite par M. M. Fréchet dans la Note [2].

Catégorie Γ. — Borel a donné [[1], p. 301] une définition de la « raréfaction relative minimum » d'un ensemble E, qui ne concerne que la catégorie Γ des ensembles de mesure nulle situés sur le segment S ($0 \leqq x \leqq 1$), comprenant les points 0 et 1 et non denses sur S.

Appelons intervalle [3] d'exclusion pour E ou intervalle contigu à E un intervalle situé sur S ne comprenant aucun point de E et qui ne peut être prolongé ni à droite, ni à gauche sans comprendre au moins un point de E. On pourra les ranger en suite finie ou infinie par ordre de grandeur non croissante $A_1, A_2, \ldots$ de longueurs

$$a_1 \geqq a_2 \geqq \ldots.$$

Soit B_n le plus petit des segments qui restent sur S, quand on en enlève $A_1, \ldots, A_n$ et soit b_n la longueur de B_n.

Définition de la raréfaction R. — M. M. Fréchet [2] en modifiant la définition de Borel, pose

$$R_n = \frac{a_n}{a_n + b_n}$$

et il appelle « raréfaction relative maximum » R, la borne supérieure de $\{R_n\}$.

Problème de Borel. — Dans son livre [[1], p. 198-199], Borel a posé « la question de savoir s'il existe des ensembles non dénombrables, qui sont plus raréfiés que tout ensemble non dénombrable donné ». Il est évident que le terme « plus raréfiés » doit être remplacé par « au moins aussi raréfiés », car, dans le cas contraire, la réponse à la question posée serait évidemment négative (aucun ensemble ne peut être plus raréfié que lui-même).

Solution. — La réponse à la question de Borel, dans le cas de la raréfaction R, est positive. En effet, on peut donner l'exemple de l'ensemble qui, ayant la raréfaction $R = 1$, c'est-à-dire la plus grande possible, est en même temps non dénombrable et de catégorie Γ.

Cet ensemble est une modification de l'ensemble de Cantor. Nous le formons ainsi : d'abord nous enlevons du segment fermé (0, 1) l'intervalle qui est pareil à 1/3 de ce segment au même milieu, puis nous enlevons 2/4 de chacun des restes, puis 3/5 de chacun des restes,

puis 4/6 de chacun des restes, etc. (le milieu du segment enlevé est toujours le milieu du segment auquel nous l'enlevons). Ainsi il restera l'ensemble E.

Selon la terminologie fixée, désignons par

$$a_1 > a_2 = a_3 > a_4 \geqq \ldots \geqq a_n \geqq \ldots$$

les intervalles d'exclusion, rangés dans la suite non croissante. Désignons aussi par b_n l'intervalle le plus petit des restes, quand nous enlevons des intervalles de longueurs $a_1, a_2, \ldots, a_n$. Nous recevons :

$$a_1 = \frac{1}{3}, \qquad b_1 = \frac{1}{3},$$

$$a_2 = a_3 = \frac{2}{4}\cdot\frac{1}{3}, \qquad b_2 = b_3 = \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{3} = \frac{2}{4!},$$

$$a_4 = \ldots = a_7 = \frac{3}{5}\cdot\frac{2}{4!}, \qquad b_4 = \ldots = b_7 = \frac{1}{5}\cdot\frac{2}{4!} = \frac{2}{5!},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$a_{2^s} = \ldots = a_{2^{s+1}-1} = \frac{s+1}{s+3}\cdot\frac{2}{(s+2)!},$$

$$b_{2^s} = \ldots = b_{2^{s+1}-1} = \frac{1}{s+3}\cdot\frac{2}{(s+2)!} = \frac{2}{(s+3)!},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Comptons la somme des longueurs des intervalles d'exclusion

$$S = \sum_1^\infty a_n = \sum_0^\infty 2^s\cdot\frac{s+1}{s+3}\cdot\frac{2}{(s+2)!} = \sum_1^\infty \frac{k}{k+2}\cdot\frac{2^k}{(k+1)!} = \sum_1^\infty \left[\frac{2^k}{(k+1)!} - \frac{2^{k+1}}{(k+2)!}\right] = 1.$$

Alors l'ensemble E est de mesure nulle, évidemment de la catégorie Γ (il n'est dense sur aucune partie du segment et comprend les points 0 et 1) et il est non dénombrable comme l'ensemble du type de Cantor.

Conformément avec la définition de la raréfaction R pour cet ensemble, nous recevons de suite

$$R_n = \frac{a_n}{a_n + b_n} = \left[\frac{s+1}{s+3}\cdot\frac{2}{(s+2)!}\right] : \left[\frac{s+1}{s+3}\cdot\frac{2}{(s+2)!} + \frac{2}{(s+3)!}\right]$$
$$= \frac{s+1}{s+3} : \left(\frac{s+1}{s+3} + \frac{1}{s+3}\right) = \frac{s+1}{s+2},$$

à condition que $2^s \leqq n < 2^{s+1}$ et $s = 0, 1, 2, \ldots$, en définitive,

$$R = \sup\{R_n\} = \sup\left\{\frac{s+1}{s+2}\right\} = 1.$$

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) É. Borel, *Élément de la théorie des ensembles*, 1949.

(2) M. Fréchet et Z. Moszner, *Ann. scient. Éc. Norm. sup.*, 3e série, 82, 1965, p. 181-203.

(3) Dans cette Note nous appellerons intervalle l'ensemble ($\alpha < X < \beta$) des points intérieurs à un segment ($\alpha \leqq X \leqq \beta$).

(*Chovzów 1, rue Kvzywa 7/2, Pologne.*)

THÉORIE DES GROUPES. — *Les groupes libres modulo n* [1].
Note [*] de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Soit G un groupe libre modulo n engendré par un ensemble A de générateurs libres modulo n et soit F la famille des relations caractéristiques qui relient les éléments de A. Tout élément a de G possède un reste modulo n défini de façon unique par un produit de puissances entières d'éléments de A, dont les exposants sont tous compris entre 1 et $n-1$, pour autant que le reste est $\neq 1$. L'ensemble R de tous les restes modulo n d'éléments de G peut être muni d'une structure de groupe multiplicatif avec la loi de composition qui fait passer de tout couple ordonné r, r^* de restes au reste $r \circ r^*$ qui est le reste de la réduction modulo n du produit rr^* effectué selon la loi de composition du groupe G Le groupe R n'est en général pas abélien, il est libre modulo n élémentaire et il a pour ensemble de générateurs libres modulo n l'ensemble A, R est appelé le groupe des restes modulo n de G. Deux groupes libres modulo n non isomorphes peuvent avoir le même groupe de restes. Tout élément libre modulo n de R est d'ordre n.

Quelles que soient les deux compositions finies f et g d'éléments de A, le reste modulo n du produit fg de G est égal au produit des restes modulo n de f et de g, réduit modulo n.

Soit C_1 l'ensemble des éléments de G dont le reste modulo n est 1. C_1 est un sous-groupe invariant modulo n de G et le groupe $G_c = G/C_1$ est fondamental. Un ensemble irréductible de générateurs de G_c est formé par l'ensemble des classes de restes G_a, $a \in A$. Si la puissance de A est > 1, le groupe G_c n'est pas abélien.

Si une classe C_r et une classe $M^{(n)}$ [1] d'éléments de G ont (au moins) un élément commun, on a l'inclusion $C_r \subset M^{(n)}$ et toute classe $M^{(n)}$ est une réunion de classes C_r. En particulier la classe $M^{(n)}$ nulle est la réunion de toutes des classes C_r, où r est de degré $\equiv 0 \pmod{n}$ par rapport à tout élément de A.

Quel que soit l'entier $i \geqq 1$, les deux éléments

$$a = (\ldots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \ldots),$$
$$b = \big(\ldots, 5, 6, 3, 4, 1, 2, -1, -2i, -3, -2(i+1), -5, -2(i+2), \ldots\big)$$

engendrent un groupe G_i libre modulo 2 non élémentaire de transformations de l'ensemble des nombres entiers, qui n'est pas le produit libre des groupes cycliques engendrés par a et b, puisque a et b sont liés (entre autres) par la relation $(a^2 b^2)^{i+1} = 1$ qui est triviale modulo 2, mais pas triviale tout court.

Ces exemples montrent qu'il existe une infinité de groupes libres modulo 2 qui ne sont pas le produit libre des groupes cycliques engendrés par les éléments d'un ensemble quelconque de leurs générateurs libres modulo n.

Quel que soit le nombre cardinal $\mathfrak{m}$, il existe aussi bien un groupe libre modulo n élémentaire qu'un groupe libre modulo n non élémentaire dont tout ensemble de générateurs libres modulo n est de puissance $\mathfrak{m}$ et cela quel que soit l'entier $n \geq 2$.

Quel que soit le sous-groupe g de G qui contient C_1, C_1 est un sous-groupe invariant de g.

Un couple a, a' d'éléments de G est dit symétrique modulo n si $aa' \in C_1$.

Un sous-groupe g de G est dit symétrique modulo n s'il contient, avec tout élément a de G, tout élément a' de G symétrique de a modulo n. Tout sous-groupe symétrique modulo n de G qui contient au moins un élément ne faisant pas partie de C_1 est composé. Tout sous-groupe g de G qui contient le sous-groupe C_1 est symétrique modulo n. La condition nécessaire et suffisante pour qu'un sous-groupe g de G soit symétrique modulo n, c'est que $C_1 \subset g$.

Soit g un sous-groupe de G. Un sous-groupe g^* de g est dit un sous-groupe invariant modulo n de g si l'égalité $ag^*a' = g^*$ a lieu quel que soit le couple a, a' d'éléments symétriques modulo n de g. C_1 est un sous-groupe invariant modulo n de tout sous-groupe g de G, symétrique modulo n. Si un sous-groupe symétrique modulo n de G contient un élément (au moins) d'une classe C_r, il contient toute la classe C_r. Un sous-groupe symétrique modulo n de G n'est pas forcément un sous-groupe invariant modulo n de G. Ainsi par exemple, si G est le groupe libre modulo n engendré par les deux éléments

$$a = (\ldots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \ldots), \qquad b = (\ldots, 3, 4, 1, 2, -1, 0, -3, -2, \ldots)$$

liés par la seule relation caractéristique $(a^2 b^2)^2 = 1$, groupe dont la classe C_1 se réduit au seul élément 1, le sous-groupe g_j de G engendré par les deux éléments a et $(ba)^j b$, où j est un entier > 1 quelconque, est symétrique modulo n, mais g_j n'est pas un sous-groupe invariant modulo n de G, puisque $bg_j b^{-1} \neq g_j$. Pour qu'un sous-groupe symétrique modulo n de G soit aussi un sous-groupe invariant modulo n de G, il faut et il suffit qu'il soit un sous-groupe invariant de G. L'ensemble des sous-groupes symétriques modulo n d'un groupe libre modulo n peut être muni d'une structure de treillis, avec les lois usuelles de treillis qui sont l'intersection et l'union. Les sous-groupes invariants modulo n de G forment également un treillis, sous-treillis du précédent.

Tout sous-groupe invariant modulo n de G contient, avec tout élément a de G, l'ensemble des éléments de G symétriques modulo n de a.

Le centre de tout groupe libre modulo n élémentaire non cyclique se compose du seul élément 1. Le centre d'un groupe libre modulo n non élémentaire peut se composer d'une infinité d'éléments. Ainsi le groupe G engendré par les deux éléments

$$a = (\ldots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \ldots) \quad \text{et} \quad b = (\ldots, 3, 4, 1, 2, -1, 0, -3, -2, \ldots)$$

liés par la seule relation caractéristique $a^2 b^2 = 1$, groupe qui est libre modulo 2, a pour éléments centraux toutes les puissances paires de a (ou de b). Tout élément central d'un groupe libre modulo n non cyclique appartient au groupe C_1. Mais la réciproque est en général en défaut : tout élément de C_1 n'est pas nécessairement un élément central de G.

Deux éléments a et b d'un groupe G libre modulo n sont dits *commutables modulo n* s'il existe un élément c de C_1, tel que $ab = cba$. Tout élément c de C_1 est commutable modulo n avec tout élément du groupe G. Un élément c du groupe G est dit central modulo n s'il est commutable modulo n avec tout élément de G. On appelle centre modulo n de G l'ensemble de tous les éléments centraux modulo n de G. Si G est un groupe libre modulo n élémentaire, son centre modulo n se réduit au seul élément 1. Tout élément central de G est aussi central modulo n. L'ensemble des éléments centraux modulo n de G est un sous-groupe invariant modulo n de G qui comprend C_1 et se confond avec lui.

Étant donnés deux éléments a et b de G, on appelle *commutateur modulo n de a et b* tout élément de G de la forme $aba'b'$, où a' est un symétrique de a et b' un symétrique de b modulo n. Le commutateur $aba^{-1}b^{-1}$ de a, b figure parmi les commutateurs modulo n du couple a, b. L'ensemble des commutateurs modulo n de a, b est $aba^{-1}b^{-1}C_1$. On appelle *groupe commutateur modulo n* de G, ou le premier dérivé modulo n de G, le sous-groupe de G engendré par l'ensemble des commutateurs modulo n de tous les couples d'éléments de G. Ce groupe contient le sous-groupe C_1 et le groupe commutateur de G est un sous-groupe du groupe commutateur modulo n de G. Si G n'est pas cyclique, C_1 est un sous-groupe propre du groupe des commutateurs modulo n de G. Le groupe des commutateurs modulo n est un sous-groupe invariant modulo n de G.

Tout groupe libre modulo n non cyclique possède une infinité de sous-groupes libres modulo n. Il en possède même une infinité indénombrable si le groupe G est engendré par un ensemble infini A de générateurs libres modulo n.

Mais un groupe libre modulo n, même élémentaire (dans le cas où n n'est pas premier), peut posséder des sous-groupes qui ne sont pas libres modulo n. Ainsi le groupe libre modulo 2 non élémentaire G_i que nous avons considéré plus haut possède le sous-groupe $\mathfrak{S}$ de toutes les substitutions d'un nombre fini quelconque d'entiers quelconques, quel que soit l'entier i impair, ou le groupe $\mathfrak{A}$ formé de toutes les substitutions de classe paire d'un nombre fini quelconque d'entiers quelconques si i est pair. Or $\mathfrak{S}$ et $\mathfrak{A}$ sont, comme on sait, des groupes non fondamentaux et, par suite, ils ne sont pas libres modulo n, quel que soit l'entier $n \geqq 2$.

Un *automorphisme modulo n* d'un groupe G libre modulo n est une application biunivoque de G sur lui-même qui détermine un automorphisme du groupe G/C_1, autrement dit, qui applique de façon biunivoque l'ensemble des classes d'éléments de G relatives au sous-groupe invariant C_1 sur

lui-même de façon qu'au produit de deux telles classes corresponde toujours le produit de leurs images.

Un *endomorphisme modulo n* du groupe G est une application univoque de G dans G qui détermine un endomorphisme du groupe G/C_1.

Le sous-groupe C_1 est appliqué de façon biunivoque sur lui-même par tout automorphisme modulo n de G.

Quel que soit le couple a, a' d'éléments symétriques modulo n du groupe G, l'application de G sur lui-même qui fait passer de tout élément d de G à l'élément ada' est un automorphisme modulo n de G.

L'ensemble $\mathfrak{A}(G)$ des automorphismes modulo n, de même que l'ensemble $\mathfrak{A}_i(G)$ des automorphismes intérieurs modulo n d'un groupe G libre modulo n forme un groupe, avec la loi usuelle de composition des applications.

Un sous-groupe g d'un groupe G libre modulo n est dit *caractéristique modulo n* s'il est transformé en lui-même par tout automorphisme modulo n de ce groupe.

C_1 est un sous-groupe caractéristique de tout groupe G libre modulo n.

On définit un produit libre modulo n de groupes quelconques G_λ, $\lambda \in \Lambda$, dont chacun est donné par un ensemble A_λ de générateurs et une famille F_λ de relations caractéristiques qui les lient à partir du produit libre $\Pi^* G_\lambda$ par le procédé suivant. Soit $A = \cup A_\lambda$ et soit F un ensemble de relations reliant les éléments de A, ensemble qui se réduit à F_λ sur tout groupe G_λ et dont toute relation (pour autant qu'elle existe) qui $\notin \bigcup_\lambda F_\lambda$, est triviale modulo n. En identifiant dans Π^* tous les éléments qui sont égaux en vertu des relations de la famille F, on obtient un sous-ensemble de $\Pi^* G_\lambda$ appelé produit libre modulo n des G et qui est isomorphe à un groupe quotient de Π^*. D'après cette définition, on peut former divers produits libres modulo n de groupes quelconques. Tout groupe libre modulo n est le produit libre modulo n des groupes cycliques engendrés par les éléments de tout ensemble de générateurs libres modulo n de ce groupe.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) Voir *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3016.

(*Fahys* 129, 2000-*Neuchâtel, Suisse.*)

ESPACES VECTORIELS TOPOLOGIQUES. — *Plongement des espaces normés dans les* L^p *pour* $p > 2$. Note (*) de M. **Jean-Louis Krivine**, présentée par M. Jean Leray.

Un espace vectoriel E normé sur R, sera dit de type $p(1 \leq p < \infty)$ s'il existe un espace mesuré $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ et une application linéaire et isométrique de E dans $L^p(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$. Il a été établi dans la Note ([1]) (qui sera développée dans un article à paraître au *Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie*) que si $1 \leq p \leq 2$, E est de type p si et seulement si $\|x - y\|^p$ est une fonction de type négatif sur E. Nous donnons ici des conditions du même genre, qui sont nécessaires et suffisantes pour que E soit de type p, valables lorsque p est un nombre réel ≥ 1, qui n'est pas un entier pair. Nous utiliserons pour cela le théorème suivant, dont la démonstration est implicite dans ([1]) :

Théorème. — *Pour qu'un espace normé soit de type* $p(1 \leq p < \infty)$, *il faut et il suffit que tous ses sous-espaces de dimension finie le soient.*

Définition. — E étant un espace vectoriel sur R, une fonction Φ : $E \to R$ sera dite $2k$-positive sur E (k étant un entier > 0), si quels que soient $x_1, \ldots, x_n \in E$ et $\rho_1, \ldots, \rho_n \in R$, avec $\sum_{i=1}^{n} \rho_i = 0$, on a

$$\sum_{\pm, 1 \leq i_1, \ldots, i_{2k} \leq n} \Phi(x_{i_1} \pm x_{i_2} \pm \ldots \pm x_{i_{2k}}) \rho_{i_1} \rho_{i_2} \ldots \rho_{i_{2k}} \geq 0$$

(cette notation signifiant qu'on somme sur toutes les combinaisons possibles de signes + et —).

De l'identité

$$\sum_{\pm} \cos(x_1 \pm \ldots \pm x_{2k}) = 2^{2k-1} \cos x_1 \ldots \cos x_{2k},$$

on déduit immédiatement que $-(1 - \cos x)$ est $2k$-positive sur R, pour tout entier k. De plus, si r est un entier $< 2k$, $\pm x^{2r}$ est $2k$-positive sur R : car $\sum \rho_{i_1} \ldots \rho_{i_{2k}} (x_{i_1} \pm \ldots \pm x_{i_{2k}})^{2r}$ est le produit par $(-1)^r (2r)!$ du terme de degré $2r$ dans le développement de $\sum \rho_{i_1} \ldots \rho_{i_{2k}} \cos(x_{i_1} \pm \ldots \pm x_{i_{2k}})$ c'est-à-dire de $2^{2k-1} \left(\sum_{i=1}^{n} \rho_i \cos x_i \right)^{2k}$. Or ce terme est nul puisque $\sum_{i=1}^{n} \rho_i = 0$.

Par suite, si l'on pose

$$N_r(x) = 1 - \frac{x^2}{2!} + \ldots + (-1)^r \frac{x^{2r}}{(2r)!} - \cos x,$$

$-N_r(x)$ est $2k$-positive sur R, pour $r < 2k$. D'autre part, on voit aisément que $(-1)^r N_r(x)$ est ≥ 0 sur R. On a alors le

LEMME. — *Si p est un nombre réel tel que $2r-2 < p < 2r$ (r étant un entier > 0), alors $(-1)^r|x|^p$ est $2k$-positive sur R, pour $r \leqq 2k$.*

Il suffit en effet de remarquer qu'on a

$$\int_0^\infty N_{r-1}(tx)\, t^{-p-1}\, dt = C\,|x|^p \qquad \text{pour} \quad 2r-2 < p < 2r,$$

où $C = \int_0^\infty N_{r-1}(t)\, t^{-p-1}\, dt$ est du signe de $(-1)^{r-1}$.

THÉORÈME. — *Pour qu'un espace E normé sur R soit de type p, avec $2r-2 < p < 2r \leqq 4k$ (r et k entiers > 0), il faut et il suffit que $(-1)^r\|x\|^p$ soit une fonction $2k$-positive sur E.*

La condition est nécessaire : il suffit de vérifier que $(-1)^r\|x\|^p$ est $2k$-positive sur $L^p(\Omega, \mathfrak{A}, \mu)$ pour $2r-2 < p < 2r \leqq 4k$, ce qui est une conséquence immédiate du lemme précédent.

La condition est suffisante : d'après le théorème énoncé précédemment, on peut se borner au cas où E est de dimension finie. On prend donc $E = R^n$, et l'on pose $\Phi(x) = (-1)^r\|x\|^p$. Alors Φ est une fonction continue à croissance lente sur R^n, qui est $2k$-positive sur R^n, ce qui entraîne, comme il est facile de le voir, que $\langle \Phi, f^{*2k}\rangle \geqq 0$ pour toute fonction f de $\mathcal{S}(R^n)$ (c'est-à-dire indéfiniment dérivable à décroissance rapide) réelle, paire et d'intégrale nulle. T étant la transformée de Fourier de Φ (au sens des distributions tempérées), on a donc $\langle T, g^{2k}\rangle \geqq 0$ pour toute $g \in \mathcal{S}(R^n)$, réelle, paire et nulle en o. On en déduit qu'il existe une mesure $\mu \geqq 0$ sur $R^n - \{0\}$, symétrique par rapport à o, telle que :

$$(1) \qquad \langle T, \varphi\rangle = \langle \mu, \varphi\rangle$$

pour toute fonction $\varphi \in \mathcal{S}(R^n)$ à support compact disjoint de o; car si $\varphi \geqq 0$, $\varphi \in \mathcal{S}(R^n)$ et si φ est à support compact disjoint de o, on a $\varphi \neq \psi^{2k}$, où ψ a les mêmes propriétés.

Soient $a \in R^n$, et T_a la distribution $T \times (1 - \cos\langle a, x\rangle)^{2k}$. Alors $\langle T_a, h^{2k}\rangle \geqq 0$, pour toute $h \in \mathcal{S}(R^n)$ réelle et paire : car

$$\langle T_a, h^{2k}\rangle = \langle T, [h(x)(1-\cos\langle a, x\rangle)]^{2k}\rangle$$

et $h(x)(1-\cos\langle a, x\rangle)$ s'annule en o. Cela entraîne que T_a est une mesure $\geqq 0$ sur R^n, et par suite, d'après (1), $T_a = (1-\cos\langle a, x\rangle)^{2k}\mu(dx)$ sur $R^n - \{0\}$. On en déduit que pour toute $h \in \mathcal{S}(R^n)$, on a

$$\langle T, h(x)(1-\cos\langle a, x\rangle)^{3k}\rangle = \int_{R^n - \{0\}} (1-\cos\langle a, x\rangle)^{3k}\, h(x)\, \mu(dx).$$

En désignant par $\hat{h}$ la fonction dont h est la transformée de Fourier, on a donc

$$\langle \Phi, \hat{h} \star \left(\delta_0 - \frac{1}{2}\delta_a - \frac{1}{2}\delta_{-a}\right)^{*3k}\rangle = \int_{R^n - \{0\}} (1-\cos\langle a, x\rangle)^{3k}\, h(x)\, \mu(dx)$$

(où δ_a est la mesure de Dirac au point a).

On prend $h(x) = e^{-|x|^2/N}$ ($|x|$ étant la norme euclidienne de x) ; $\hat{h}$ décrit alors une approximation de l'unité, et comme $\Phi \star (\delta_0 - (1/2)\,\delta_a - (1/2)\,\delta_{-a})^{\star 3k}$ est continue, on a en faisant tendre N vers $+\infty$,

$$\Phi \star \left(\delta_0 - \frac{1}{2}\,\delta_a - \frac{1}{2}\,\delta_{-a}\right)^{\star 3k}, \delta_0 \rangle = \int_{R^n - \{0\}} (1 - \cos\langle a, x\rangle)^{3k}\,\mu(dx).$$

D'après l'homogénéité de Φ, le premier membre s'écrit $K\,\Phi(a)$, où K est un nombre réel indépendant de a. Si $K = 0$, on a

$$\int_{R^n - \{0\}} (1 - \cos\langle a, x\rangle)^{3k}\,\mu(dx) = 0 \quad \text{pour tout } a \in R^n,$$

et donc évidemment $\mu = 0$. Mais d'après (1), cela entraîne que T est concentrée à l'origine, donc que Φ est un polynome, ce qui est contradictoire avec l'égalité $\Phi(\lambda x) = |\lambda|^p\,\Phi(x)$, vraie pour tout $x \in R^n$ et $\lambda \in R$, puisque p n'est pas un entier pair par hypothèse. On a donc

$$(2) \qquad K\,\Phi(a) = \int_{R^n - \{0\}} (1 - \cos\langle a, x\rangle)^{3k}\,\mu(dx), \quad \text{avec} \quad K \neq 0.$$

Or, de (1) et de l'identité $\Phi(\lambda x) = |\lambda|^p\,\Phi(x)$, on déduit aisément

$$(3) \qquad \langle \mu, \varphi_\lambda \rangle = |\lambda|^p \langle \mu, \varphi \rangle \quad \text{pour tout } \lambda \in R \quad \text{et} \quad \varphi \in \mathcal{S}(R^n - \{0\})$$

(φ_λ désignant la fonction $\varphi_\lambda(x) = \varphi(\lambda x)$). Mais il est facile de voir que toute mesure $\mu \geqq 0$ sur $R^n - \{0\}$ satisfaisant (3) est de la forme $\mu(dx) = \nu(d\xi) \times \rho^{-p-1}\,d\rho$, où ν est une mesure $\geqq 0$ sur la sphère unité S de R^n (ensemble des points dont la norme euclidienne est 1), $\rho = |x|$ (norme euclidienne de x) et $\xi = x/|x|$.

On a donc, d'après (2) :

$$K\,\Phi(a) = \int_{S \times (R^n - \{0\})} (1 - \cos\langle a, \rho\xi\rangle)^{3k}\,\rho^{-p-1}\,\nu(d\xi)\,d\rho.$$

Soit

$$K\,\Phi(a) = K' \int_S |\langle a, \xi\rangle|^p\,\nu(d\xi), \qquad \text{où} \quad K' = \int_0^\infty (1 - \cos u)^{3k}\,u^{-p-1}\,du.$$

Donc finalement, puisque $K \neq 0$:

$$\|a\|^p = K'' \int_S |\langle a, \xi\rangle|^p\,\nu(d\xi).$$

On a donc $K'' > 0$, et l'application de R^n dans $L^p(S, K''\nu)$ qui à chaque $a \in R^n$ fait correspondre la fonction $\langle a, \xi\rangle$ sur S, est linéaire et isométrique. R^n muni de la norme $\|\ \|$ est donc bien de type p.

C. Q. F. D.

Remarque. — La condition prend une forme particulièrement simple si $1 \leqq p < 2$ ou $2 < p < 4$. En effet, on peut alors prendre $k = 1$ et l'on

a donc les énoncés : Pour qu'un espace E normé sur R soit de type p ($1 \leq p < 2$), il faut et il suffit que, quels que soient $x_1, \ldots, x_n \in E$ et $\rho_1, \ldots, \rho_n \in R$, avec $\sum_{i=1}^{n} \rho_i = 0$, on ait

$$\sum_{1 \leq i, j \leq n} (\| x_i + x_j \|^p + \| x_i - x_j \|^p)\, \rho_i \rho_j \leq 0.$$

Pour qu'il soit de type p ($2 < p < 4$), il faut et il suffit que, quels que soient $x_1, \ldots, x_n \in E$ et $\rho_1, \ldots, \rho_n \in R$, avec $\sum_{i=1}^{n} \rho_i = 0$, on ait

$$\sum_{1 \leq i, j \leq n} (\| x_i + x_j \|^p + \| x_i - x_j \|^p)\, \rho_i \rho_j \geq 0.$$

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) J. Bretagnolle, D. Dacunha-Castelle et J.-L. Krivine, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2153.

(15, *rue des Vignerons, Vincennes, Seine.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur la construction de solutions presque périodiques de problèmes de perturbation singulière.* Note (*) de Mme **Simonne Cerneau**, présentée par M. Paul Germain.

Nous nous proposons d'établir l'existence et l'unicité d'une solution presque périodique du système d'équations différentielles qui, lorsque ε tend vers zéro, admette pour limite une solution presque périodique supposée connue du système réduit.

Nous généralisons ici un résultat exposé dans une Note précédente [1].

Soit le système

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{dX}{dt} = f(X, Y, t, \varepsilon), \\ \Omega \dfrac{dY}{dt} = g(X, Y, t, \varepsilon), \end{cases}$$

où X et Y appartiennent à des espaces vectoriels à m et n dimensions; Ω désigne la matrice diagonale d'élément ε^{h_i} : ε, petit paramètre réel non négatif et h_i entiers positifs tels que

$$0 < h_1 \leqq h_2 \leqq \ldots \leqq h_{n-1} \leqq h_n = h;$$

$f(X, Y, t, \varepsilon)$ et $g(X, Y, t, \varepsilon)$ sont deux fonctions vectorielles dont les $(m+n)$ composantes sont des fonctions presque périodiques de la variable réelle t définies comme dans la Note [1], la fonction presque périodique $h(t)$ admettant des dérivées dh/dt et d^2h/dt^2 uniformément continues pour tout $t \in I$, $I = (-\infty, +\infty)$.

Nous supposons que le système réduit

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = f(x, y, t, 0), \\ 0 = g(x, y, t, 0) \end{cases}$$

possède une solution presque périodique $x = \varphi(t)$, $y = \psi(t)$, admettant des dérivées $d\varphi/dt$, $d^2\varphi/dt^2$, $d\psi/dt$ et $d^2\psi/dt^2$ uniformément continues dans I.

Le changement de variable

$$X(t, \varepsilon) = \varphi(t) + \xi(t, \varepsilon),$$
$$Y(t, \varepsilon) = \psi(t) + \eta(t, \varepsilon) - g_Y^{-1}(t) g_X(t) \xi(t, \varepsilon)$$

réduit le problème à la recherche d'une solution presque périodique du système

$$(3)\qquad \begin{cases} \dfrac{d\xi}{dt} = A(t)\xi + f_Y(t)\eta + \varepsilon \dfrac{\partial f}{\partial \varepsilon} + F(\xi, \eta, t, \varepsilon), \\ \Omega \dfrac{d\eta}{dt} = g_Y(t)\eta + \varepsilon \dfrac{\partial g}{\partial \varepsilon} - \Omega \dfrac{d\psi}{dt} + K(\xi, \eta, t, \varepsilon) \end{cases}$$

telle que

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \left. \begin{matrix} \eta(t, \varepsilon) \\ \xi(t, \varepsilon) \end{matrix} \right\} = 0$$

uniformément par rapport à t. Nous avons noté $f_X(t)$ la matrice d'éléments

$$\left.\frac{\partial f^i(X, Y, t, \varepsilon)}{\partial X^j}\right|_{\substack{X=\varphi(t)\\ Y=\psi(t)\\ \varepsilon=0}}$$

et de même pour les matrices analogues; nous avons supposé

$$|\operatorname{dét} g_Y(t)| \geq g > 0, \quad \forall t \in I, \quad (H_1);$$
$$A(t) = f_X(t) - f_Y(t)\, g_Y^{-1}(t)\, g_X(t)$$

et $F(\xi, \eta, t, \varepsilon)$ et $K(\xi, \eta, t, \varepsilon)$ sont deux fonctions dont les composantes sont $(m+n)$ séries uniformément convergentes des puissances des composantes de ξ, η et de ε sans terme constant, ni linéaire.

Nous cherchons ξ et η sous la forme de séries du type

$$\xi = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon^i P_i(t, \varepsilon), \qquad \eta = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon^i Q_i(t, \varepsilon)$$

que nous substituons formellement dans le système (3); en égalant les coefficients de ε^r, sans tenir compte de Ω, nous obtenons les systèmes

$$(4) \quad \begin{cases} \dfrac{dP_r}{dt} = A(t)P_r + f_Y(t)Q_r + F_r(P_1, \ldots, P_{r-1}, Q_1, \ldots, Q_{r-1}, t), \\[2mm] \Omega \dfrac{dQ_r}{dt} = g_Y(t)Q_r + K_r(P_1, \ldots, P_{r-1}, Q_1, \ldots, Q_{r-1}, t), \\[2mm] F_1(t) = \dfrac{\partial f}{\partial \varepsilon}, \qquad K_1(t) = \dfrac{\partial g}{\partial \varepsilon} \qquad (r = 1, 2, \ldots) \end{cases}$$

linéaires, non homogènes, à coefficients presque périodiques par rapport à t.

En omettant l'indice r, nous sommes donc ramenés dans ce cas particulier linéaire, à chercher $P(t, \varepsilon)$ et $Q(t, \varepsilon)$ solution presque périodique de (4) telle que

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \begin{Bmatrix} P(t, \varepsilon) \\ Q(t, \varepsilon) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} p(t) \\ q(t), \end{Bmatrix}$$

solution du système

$$(5) \quad \begin{cases} \dfrac{dp}{dt} = A(t)p + f_Y(t)q + F(t, 0), \\[2mm] 0 = g_Y(t)q + K(t, 0). \end{cases}$$

Si nous supposons la solution zéro du système $d\Phi/dt = A(t)\Phi$ uniformément asymptotiquement stable (H_2), les hypothèses de départ sont satisfaites : à savoir $p(t)$, dp/dt, $q(t)$ et dq/dt presque périodiques.

Posons de nouveau

$$V(t, \varepsilon) = P(t, \varepsilon) - p(t),$$
$$W(t, \varepsilon) = Q(t, \varepsilon) - q(t),$$

solution du système

$$(6) \quad \begin{cases} \dfrac{dV}{dt} = A(t)V + f_Y(t)W + F(t, \varepsilon) - F(t, 0), \\[2mm] \Omega \dfrac{dW}{dt} = g_Y(t)W + K(t, \varepsilon) - K(t, 0) + \Omega \dfrac{d}{dt}[g_Y^{-1}(t)K(t, 0)]. \end{cases}$$

Nous résolvons d'abord la seconde équation qui, multipliée par $\overline{\Omega} = \delta_{ij}\varepsilon^{h-h_j}$, s'écrit

$$(7)\qquad \varepsilon^h \frac{dW}{dt} = \overline{\Omega} g_Y(t) W + \overline{\Omega} R(t, \varepsilon), \qquad \text{où} \quad \lim_{\varepsilon \to 0} R(t, \varepsilon) = 0.$$

En supposant les déterminants de sous-matrices extraites de $g_Y(t)$ ou calculées à partir de $g_Y(t)$ minorés en valeur absolue par des constantes positives, $\forall t \in I$, (H_3), nous construisons une matrice $T(t, \varepsilon)$ non singulière $\forall t \in I$ et $\varepsilon \leqq \varepsilon_0$, presque périodique par rapport à t ainsi que $T^{-1}(t, \varepsilon)$ telle que

$$T^{-1}(t, \varepsilon) [\overline{\Omega} g_Y(t)] T(t, \varepsilon) = B(t, \varepsilon) + \varepsilon^h U(t, \varepsilon)$$

où

$$B(t, \varepsilon) = \begin{pmatrix} \varepsilon^{\nu_p} B_p(t, \varepsilon) & & & & \\ & \varepsilon^{\nu_{p-1}} B_{p-1}(t, \varepsilon) & & 0 & \\ & & \ddots & & \\ & 0 & & \varepsilon^{\nu_1} B_1(t, \varepsilon) & \\ & & & & \varepsilon^{\nu_0} B_0(t, \varepsilon) \end{pmatrix}$$

$$B_i(t, \varepsilon) = B_{i0}(t) + \varepsilon B_{i1}(t) + \ldots + \varepsilon^{k_i} B_{ik_i}(t) \qquad (i = 0, 1, \ldots, p)$$

sont des matrices carrées d'ordre r_i, non singulières;

$$r_0 + \ldots + r_p = n; \qquad k_i \leqq h - 1 \qquad \text{et} \qquad 0 = \nu_0 < \nu_1 < \ldots < \nu_p < h.$$

Les matrices $T(t, \varepsilon)$, $B(t, \varepsilon)$ et $U(t, \varepsilon)$ sont calculées uniquement à partir de $g_Y(t)$ et presque périodiques par rapport à t.

Nous étudions ensuite la matrice solution fondamentale du système homogène $\varepsilon^h(dZ/dt) = \overline{\Omega} g_Y(t) Z$. A l'aide de la transformation

$$Z(t, \tau, \varepsilon) = T(\sigma, \varepsilon) Y(t, \tau, \sigma, \varepsilon),$$

où σ désigne une valeur quelconque de t fixée; en supposant que pour $i = 0, 1, \ldots, p$ les coefficients du polynome caractéristique de chaque matrice $B_{i0}(t)$ satisfont les r_i conditions $h_j(t) > h > 0$, $\forall t \in I$, $j = 1, \ldots, r_i$, où $h_j(t)$ désigne le $j^{\text{ième}}$ élément de la première colonne du tableau de Routh associé à ce polynôme (H_4) et en utilisant le lemme de Levin et Levinson ([2]) nous montrons qu'il existe $\varepsilon_1 \leqq \varepsilon_0 < 1$ et une constante K_2 ne dépendant que de $g_Y(t)$ telles que

$$\| Z(t, \tau, \varepsilon) \| \leqq K_2 \exp[-\mu_2 \varepsilon^{-h}(t - \tau)] \qquad \begin{cases} -\infty < \tau \leqq t < +\infty, \\ \varepsilon \leqq \varepsilon_1, \ \mu_2 > 0. \end{cases}$$

D'où nous déduisons que

$$W(t, \varepsilon) = \varepsilon^{-h} \int_{-\infty}^{t} Z(t, \tau, \varepsilon) \overline{\Omega} R(\tau, \varepsilon) \, d\tau$$

est pour $\varepsilon \leqq \varepsilon_1$ la seule solution presque périodique de (7) qui, en outre, vérifie $\lim_{\varepsilon \to 0} W(t, \varepsilon) = 0$.

Nous substituons ensuite cette solution dans la première équation qui s'écrit alors

$$(8)\qquad \frac{dX}{dt} = A(t) X + S(t, \varepsilon), \qquad \text{où} \quad \lim_{\varepsilon = 0} S(t, \varepsilon) = 0.$$

De l'hypothèse (H_2) il résulte que

$$V(t, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{t} \Phi(t, \tau)\, S(\tau, \varepsilon)\, d\tau$$

est la seule solution presque périodique de (8), de plus $\lim_{\varepsilon \to 0} V(t, \varepsilon) = 0$; $\Phi(t, \tau)$ est la matrice solution fondamentale du système homogène

$$\frac{d\Phi}{dt} = A(t)\,\Phi, \qquad \Phi(\tau, \tau) = E.$$

Donc à tous les rangs il existe une solution presque périodique unique

$$Q_r(t, \varepsilon) = -g_Y^{-1}(t)\, K_r(t, 0) + \varepsilon^{-h} \int_{-\infty}^{t} Z(t, \tau, \varepsilon)\, \Omega R_r(\tau, \varepsilon)\, d\tau,$$

$$P_r(t, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{t} \Phi(t, \tau)\, [f_Y(\tau)\, Q_r(\tau, \varepsilon) + F_r(\tau, \varepsilon)]\, d\tau$$

vérifiant

$$\| Q_r(t, \varepsilon) \| \leqq C_2 \sup_{\varepsilon \leqq \varepsilon_1} \Big[\sup_{t \in I} \| K_r(t, \varepsilon) \| \Big],$$

$$\| P_r(t, \varepsilon) \| \leqq C_1 \sup_{\varepsilon \leqq \varepsilon_1} \Big[\sup_{t \in I} \| f_Y(t)\, Q_r(t, \varepsilon) + F_r(t, \varepsilon) \| \Big],$$

où C_1 et C_2 sont deux constantes ne dépendant que des matrices $A(t)$ et $g_Y(t)$.

Nous établissons ensuite la convergence uniforme des séries formelles $\sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon^i P_i(t, \varepsilon)$ et $\sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon^i Q_i(t, \varepsilon)$ en construisant deux séries majorantes convergentes car solutions analytiques d'un système d'équations implicites.

Nous avons donc obtenu le résultat suivant :

Théorème. — *Si les hypothèses d'analycité, de continuité uniforme et de presque périodicité sont satisfaites ainsi que* (H_1), (H_2), (H_3) *et* (H_4), *alors il existe* ε_1 *tel que si* $0 \leqq \varepsilon \leqq \varepsilon_1$, *le système* (1) *possède une solution presque périodique unique admettant la représentation*

$$X(t, \varepsilon) = \varphi(t) + \sum_{r=1}^{\infty} \varepsilon^r P_r(t, \varepsilon),$$

$$Y(t, \varepsilon) = \psi(t) + \sum_{r=1}^{\infty} \varepsilon^r [Q_r(t, \varepsilon) - g_Y^{-1}(t)\, g_X(t)\, P_r(t, \varepsilon)],$$

où les séries convergent uniformément; lorsque ε *tend vers zéro, cette solution tend uniformément par rapport à* t *vers* $\varphi(t)$, $\psi(t)$ *solution du système* (2).

Notons que si les fonctions $f(X, Y, t, \varepsilon)$, $g(X, Y, t, \varepsilon)$, $\varphi(t)$ et $\psi(t)$ sont réelles, la solution aussi obtenue est réelle.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 768.

(2) Levin et Levinson, *J. Rat. Mech. Anal.*, 3, 1954, p. 247.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Diagonalisation des systèmes quasi linéaires et hyperbolicité non stricte. Applications à la magnéto-hydrodynamique relativiste.* Note (*) de Mme **Yvonne Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

On donne un critère suffisant d'hyperbolicité non stricte au sens de Leray-Ohya pour un système d'équations aux dérivées partielles quasi linéaire non diagonal, après avoir montré qu'un tel système peut toujours être mis sous forme quasi linéaire diagonale. Méthode d'amélioration possible de l'indice de Gevrey α. Application à la magnétohydrodynamique relativiste.

1. Diagonalisation d'un système quasi linéaire. — Considérons un système de N équations aux dérivées partielles quasi linéaires au sens de Leray, aux N inconnues u^k et n variables x^α

$$\text{(1)} \qquad F^j \equiv h_i^j(x^\alpha, D^{m_k-n_j-1}u^k, \tilde{D}^{m_i-n_j})\, u^i + b^j(x^\alpha, D^{m_k-n_j-1}u^k) = 0$$

(D^m, ensemble des dérivations partielles d'ordre $\leqq m$, $\tilde{D}^m$, d'ordre m). L'opérateur différentiel h_i^j, homogène d'ordre $m_i - n_j$, qui peut être nul, est dit partie principale de u^i dans F^j. Le polynome caractéristique $\tilde{h}$ est la partie principale $\left(\text{d'ordre } l = \sum m_k - \sum u_j\right)$ du déterminant h des h_i^j, où

$$\text{(2)} \qquad h = \det(h_i^j) = \sum_\pi \operatorname{sign}\pi\, h^1_{\pi(1)} \ldots h^N_{\pi(N)}$$

(π, permutation quelconque de 1, ..., N); le système (1) est dit diagonal si $h_i^j = A^j \delta_i^j$ (non sommé, $\delta_i^j = 1$ si $i = j$, $\delta_i^j = 0$ si $i \neq j$).

Théorème 1 (diagonalisation). — *Tout système quasi linéaire peut être mis sous forme d'un système quasi linéaire diagonal.*

Preuve. — *a.* Soit H^i_j le mineur de h_i^j dans h [*cf* (1), (2)]

$$\text{(3)} \qquad H^i_j = (-1)^{i+j} \sum_{\pi'} \operatorname{sign}\pi'\, h^1_{\pi'(1)} \ldots h^{j-1}_{\pi'(j-1)} h^{j+1}_{\pi'(j+1)} \ldots h^N_{\pi'(N)},$$

H^i_j est un opérateur différentiel d'ordre $l - m_i + n_j$ (nul si $l - m_i + n_j < 0$). Soit $\tilde{H}^i_j$ sa partie principale. Les solutions de (1) vérifient

$$\text{(4)} \qquad \tilde{H}_j^k(h_i^j u^i + b^j) \equiv \tilde{h}(D^{M_h}u^h, \tilde{D}^l)\, u^k + B^k(D^{M_h}u^h, D^{l-m_k+m_h-1}u^h) = 0;$$

$$\text{(5)} \qquad M_h \leqq m_h - \inf_k n_k - 1.$$

Ce système est quasi linéaire diagonal (indices $\mu_h = m_h + l$, $\nu_k = m_k$) si $M_h \leqq \mu_h - \nu_k - 1$, $\forall k, h$, c'est-à-dire si

$$\text{(6)} \qquad l \leqq \sup_k m_k - \inf_i n_i.$$

Une condition suffisante pour que (6) soit vérifié est

$$m_k - n_j \geqq 0, \quad \forall k, j$$

(réalisé en particulier si tous les u^k figurent dans chaque F^j).

b. Supposons $l < \sup m_k - \inf n_j$. On montre le :

LEMME. — *Si* $l < \sup m_k - \inf n_j$, *p des inconnues ne figurent pas dans* N — *p des équations.*

Une diagonalisation partielle, puis un choix convenable des indices, permet alors de démontrer le théorème, par récurrence sur N.

2. SYSTÈME HYPERBOLIQUE NON STRICT [*cf.* (2)] :

$$a^k(x^\alpha, D^{\mu_h - \nu_k - 1} u^h, D^{\mu_k - \nu_k})\, u^k + b^k(x^\alpha, D^{\mu_k - \nu_k - 1} u^h) = 0$$

quasi linéaire diagonal est hyperbolique non strict si

$$a^k \equiv a^k_{(1)} \ldots a^k_{(j)}(x^\alpha, D^{\mu_h - \mu^j_k - p_h - j - 1} u^h, D^{l^j_k}) \ldots a^k_{(p_k)},$$

où chaque $a^k_{(j)}$ (d'ordre l^j_k) est hyperbolique strict et

$$\mu^j_k \geqq \nu_k + l^1_k + \ldots + l^{j-1}_k, \qquad \mu^1_k = \nu_k, \qquad \mu^{p_k}_k = \mu_k.$$

Considérons le système quasi linéaire (1) et supposons que $\tilde{h}$ soit la partie principale du produit de p opérateurs hyperboliques stricts, $h_j \equiv h_j(D^{M_h} u^h, \tilde{D}^{l_j})$. Alors :

$$\tilde{h} \equiv h_1 \ldots h_p + \Phi(D^{N_h} u^h, D^{l-1}), \qquad N_h \leqq M_h + \sum_{j=1}^{p-1} l_j.$$

On montre que, compte tenu du fait que $l_j + \ldots + l_p \geqq p - j + 1$, le système diagonalisé (4) satisfait aux hypothèses de Leray-Ohya si

$$l_p \geqq \sup_k m_k - \inf_j n_j,$$

on peut toujours prendre pour h_p l'opérateur d'ordre le plus élevé. D'où :

THÉORÈME 2 (critère suffisant d'hyperbolicité non stricte). — *Un système quasi linéaire* (1), *où le déterminant h a même partie principale que le produit de p opérateurs hyperboliques stricts, l'ordre le plus élevé de ceux-ci étant au moins égal à l'ordre de la plus grande dérivation figurant dans* (1) *est hyperbolique non strict au sens de Leray-Ohya.*

3. *Simplification*. — Le critère précédent donne un théorème d'existence et d'unicité du problème de Cauchy dans une classe de Gevrey d'indice $\alpha = p/(p-1)$. On peut élargir cette classe si $\tilde{H}^k_j$ est, $\forall j, k$, partie principale d'un produit $h_{i_1} \ldots h_{i_{p'}} \hat{H}^k_j$ (avec $h_{i_1}, \ldots, h_{i_{p'}}$, p' facteurs indépendants de j, k pris parmi les $h_1, \ldots, h_p$). Le système

$$\hat{H}^k_j(h^j_i u^i + b^j) \equiv \hat{h}(D^{M_h} u^h, \tilde{D}^{l-l'})\, u^k + \hat{B}^k(D^{M_h} u^h, D^{l-l'+m_h-m_k-1} u^h) = 0$$

est quasi linéaire diagonal hyperbolique non strict si

$$l_{p-p'} \geqq \sup m_k - \inf n_j,$$

où $l_{p-p'}$ désigne l'ordre le plus élevé des opérateurs figurant dans $h_1, \ldots, h_p$ après la simplification (on montre aisément que $l_{p-p'} = l_p$ si h_p est un polynome irréductible).

4. APPLICATIONS A LA MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE RELATIVISTE. — *a. Conductivité électrique infinie.* — Les équations sont [*cf.* (³), (⁴)] dans une métrique $g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ donnée (cas isentropique)

$$\{rf + \mu |h|^2\} u^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - \mu h^\alpha \nabla_\alpha h^\beta - 2\mu\left(u^\alpha u^\beta - \frac{1}{2} g^{\alpha\beta}\right) h_\lambda \partial_\alpha h^\lambda$$
$$- \{r g^{\alpha\beta} - (r - \mu |h|^2 r'_f r^{-1}) u^\alpha u^\beta - \mu h^\alpha h^\beta f^{-1}\} \partial_\alpha f = 0$$

(équations du mouvement);

$$\nabla_\alpha (r u^\alpha) = 0, \quad \text{équation de continuité;}$$
$$h^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - u^\alpha \nabla_\alpha h^\beta + (h^\beta u^\alpha r'_f r^{-1} - u^\beta h^\alpha f^{-1}) \partial_\alpha f = 0$$

(équations de Maxwell compte tenu de $h^\alpha u_\alpha = 0$ et $u^\alpha u_\alpha = 1$).

Ce système est quasi linéaire pour les neuf inconnues u^α, h^α, f (on pose $m_k = 1$, $n_k = 0$). On trouve que h est la partie principale du produit de cinq opérateurs hyperboliques

$$\left.\begin{array}{l} h_1 = h_2 = \left(\{rf + \mu |h|^2\}^{\frac{1}{2}} u^\alpha - \mu^{\frac{1}{2}} h^\alpha\right) \partial_\alpha \\ h_3 = h_4 = \left(\{rf + \mu |h|^2\}^{\frac{1}{2}} u^\alpha + \mu^{\frac{1}{2}} h^\alpha\right) \partial_\alpha \end{array}\right\} \text{ondes d'Alfven ;}$$
$$h_5 = \lambda r u^\alpha \{(f r'_f - r) u^\lambda u^\mu u^\rho u^\sigma + [(r + \mu |h|^2 r'_f r^{-1}) u^\lambda u^\mu - \mu f^{-1} h^\lambda h^\mu] g^{\rho\sigma}\} \partial^5_{\alpha\lambda\mu\rho\sigma}.$$

D'autre part, tous les mineurs contiennent en facteur (au sens du paragraphe 3) $h_1 h_3$. Le système est hyperbolique non strict avec $\alpha = 3/2$: on retrouve le résultat obtenu par Lichnerowicz (⁵).

Remarque. — Les équations linéarisées au voisinage d'une solution constante, homogènes à coefficients constants, sont hyperboliques strictes.

b. Conductivité finie. — On trouve dans ce cas, en présence ou en l'absence d'inductions, pour les équations déduites du tenseur non symétrisé, données par G. Pichon (⁶), un système hyperbolique non strict avec $\alpha = 2$ (qui devient hyperbolique strict pour une conductivité nulle même avec un rapport variable des densités de charge et de masse) : [*cf.* (⁷)].

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(¹) J. LERAY, *Hyperbolic differential equations*, Princeton, 1951.

(²) J. LERAY et Y. OHYA, *Systèmes non linéaires hyperboliques non stricts*, Collège de France, 1965 (notes ronéotypées).

(³) Y. BRUHAT, *Fluides relativistes de conductivité infinie* (*Astronautica Acta*, 1959).

(⁴) A. LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2143.

(⁵) G. PICHON, *Étude relativiste des fluides visqueux et chargés* (*Ann. Inst. H. Poincaré*, 1964).

(⁶) Y. BRUHAT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3545.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5ᵉ.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la décomposition spectrale de l'opérateur d'approximation linéaire d'un processus stationnaire dans le cas d'observation aléatoire.* Note (*) de M. **Zoran Ivković**, présentée par M. Paul Lévy.

On définit cet opérateur comme l'espérance mathématique des projections aléatoires (I). On construit la famille spectrale des projections qui nous donne la représentation de cet opérateur [(3'), (4)].

Considérons un processus stochastique x_t, $-\infty < t < \infty$, représenté par une courbe de l'espace hilbertien H_x. Soit τ une collection d'intervalles de l'axe des temps (intervalles d'observation), de même qu'en [2]. Sur l'espace $T = \{\tau\}$ de toutes les collections de cette nature introduisons un corps borélien $\mathcal{F}$ et la mesure de probabilité p. Soit P_τ l'opérateur de projection sur l'espace $H(\tau)$ engendré par x_t, $t \in \tau$. Nous définissons l'opérateur de l'approximation linéaire de la variable aléatoire x_t dans le cas d'observations aléatoires comme l'espérance mathématique

$$A x_t = E\{P_\tau x_t\} = \int_T P_\tau x_t \, dp(\tau).$$

Plus précisément, pour tout x, $y \in H_x$, $\varphi(x, y) = \int_T (P_\tau x, y)\, dp(\tau)$ est une fonctionnelle bilinéaire qui détermine, d'une manière unique, l'opérateur

(1) $$A = E\{P_\tau\} = \int_T P_\tau \, dp(\tau).$$

Il en résulte immédiatement que A est un opérateur positif autoadjoint ayant $\| A \| = 1$.

Nous considérerons ensuite l'opérateur $A_0 = E\{P_\tau \mid \mathcal{F}_0\}$, où $\mathcal{F}_0$ est la restriction du corps borélien $\mathcal{F}$ sur les ensembles pour lesquels $0 \in \tau$ et, pour plus de commodité, normons x_0 : $\| x_0 \| = 1$.

Nous construirons la famille spectrale des projections de la manière suivante. Désignons par T_λ la réunion $(-\infty, t'_\lambda] \cup [t''_\lambda, +\infty)$, $t'_\lambda < 0$, $t''_\lambda > 0$, pour laquelle :

$$\forall \tau \in T_\lambda \; \| P_\tau x_0 \|^2 \leq \lambda,$$

et par $H(T_\lambda)$ le sous-espace de H_x, engendré par x_t, $t \in T_\lambda$. Soit $E_{\lambda_1}^{\lambda_2}$, $\lambda_1 < \lambda_2$, l'opérateur de projection sur le sous-espace $H(T_{\lambda_2}) \cap H(T_{\lambda_1})^\perp$. Posons, enfin, $\varepsilon_{\lambda_2} - \varepsilon_{\lambda_1} = E_{\lambda_1}^{\lambda_2}$ et $p(\lambda) = \lim_{\lambda' \uparrow \lambda} p(T_{\lambda'} \cap T_\lambda)$. On peut montrer, en partant des théorèmes sur la décomposition des opérateurs autoadjoints [en particulier la seconde partie du théorème 3, § 66, [1]], que

(2) $$A_0 x_0 = \int_0^1 p(\lambda)\, \lambda \, d\varepsilon_\lambda x_0.$$

Supposons, maintenant, que x_t soit un processus stationnaire d'ordre 2, donc $x_t = U^t x_0$, où U^t, $-\infty < t < \infty$, est un groupe d'opérateurs unitaires dans H_x, et que l'espace mesurable $(T, \mathcal{F}, p)$ est invariant par rapport aux translations de temps en ce sens que, pour tout $S \in \mathcal{F}$, $p(V^t S) = p(S)$, où V^t, $-\infty < t < \infty$, est l'opérateur de la translation des points le long de l'axe de temps $(-\infty, \infty)$. Dans ce cas, de la commutativité des opérateurs A_0 et U^t résulte la décomposition

$$A_0 x_t = \int_0^1 p(\lambda)\,\lambda\, d\varepsilon_\lambda x_t \tag{3}$$

et pour l'opérateur même

$$A_0 = \int_0^1 p(\lambda)\,\lambda\, d\varepsilon_\lambda. \tag{3'}$$

Enfin, si nous abandonnons la restriction du corps borélien $\mathcal{F}$ sur $\mathcal{F}_0$ nous aurons, par suite des propriétés des espérances mathématiques conditionnelles,

$$A = \int_0^1 [p_0 + p_{\bar{0}}\, p(\lambda)\,\lambda]\, d\varepsilon_\lambda, \tag{4}$$

où

$$p_0 = p(\tau : 0 \in \tau) \qquad \text{et} \qquad p_{\bar{0}} = p(\tau : 0 \bar{\in} \tau).$$

Dans ces notions, l'erreur d'approximation $\delta (= \delta_t)$ ([2]) est donnée par

$$\delta^2 = \| x_0 - A x_0 \|^2 = p_{\bar{0}}^2 \int_0^1 [1 - p(\lambda)\,\lambda]^2\, d\| \varepsilon_\lambda x_0 \|^2. \tag{5}$$

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) N. I. Achieser et I. M. Glasmann, *Théorie des opérateurs linéaires dans l'espace hilbertien*, Moscou, 1950.

([2]) Z. Ivković, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5339.

(*Institut mathématique, Belgrade.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Classes récurrentes d'un processus de Markov.*
Note (*) de M. **Jacques Azema**, Mme **Marie Kaplan** et M. **Daniel Revuz**, présentée par M. Paul Lévy.

Poursuivant l'étude commencée dans (1) nous définissons des classes récurrentes analogues à celles des chaînes de Markov. Ceci nous permet d'apporter une précision sur la topologie fine associée aux processus de Hunt. Nous donnons de plus quelques exemples et applications.

Notations. — Les notations seront celles de (1). Nous rappelons que si A est un ensemble presque analytique, on pose

$$u_A(x) = P_x[T_A < \infty],$$
$$R_A = \left\{ \omega ; \overline{\lim_{t\to\infty}}\ 1_A(X_t(\omega)) = 1 \right\},$$
$$\mathcal{E}_A = \left\{ \omega ; \overline{\lim_{t\to\infty}}\ 1_A(X_t(\omega)) = 0 \right\}.$$

1. Classes d'un processus de Markov. — Dans le cas particulier où X est une chaîne de Markov, tout point est un ouvert fin; donc la notion de récurrence fine coïncide alors avec la notion habituelle de récurrence. Il en est de même pour la notion $x \rightarrow y$. La chaîne de propositions suivantes montre qu'on peut définir des classes pour un processus X qui coïncident avec les classes des chaînes de Markov si E est dénombrable.

Proposition 1. — *Si x conduit à y et y conduit à z, alors x conduit à z.*

Proposition 2. — *Si x est un point finement récurrent :*

1° *Pour tout ensemble presque analytique* A *tel que* $P_x[T_A < \infty] > 0$,
$$P_x[R_A] = 1;$$

2° *Si x conduit à y, alors y est finement récurrent, y conduit à x et*
$$\inf_{V \in \mathcal{V}_f(x)} P_x[R_V] = 1.$$

La démonstration de cette proposition s'appuie sur le lemme 2 de (1).

Définition 1. — Étant donnés deux points x et y de E, nous dirons que x communique avec y, si x conduit à y et y conduit à x.

La proposition 1 montre que cette relation est une relation d'équivalence. Nous appellerons classes du processus ses classes d'équivalence.

Définition 2. — Un état x est dit essentiel si pour tout état y tel que x conduit à y, y conduit à x.

Un état essentiel ne peut conduire qu'à un état essentiel. Une classe du processus qui contient un point essentiel contient donc seulement des points essentiels. Nous dirons qu'il s'agit d'une classe essentielle.

Une classe essentielle est finement fermée.

Grâce à la proposition 2, un état récurrent est essentiel et ne peut conduire qu'à un état récurrent. Parmi les classes essentielles, certaines sont donc constituées d'états récurrents.

DÉFINITION 3. — Nous appellerons classe récurrente une classe du processus constituée d'états récurrents.

THÉORÈME 1. — *Soit* $(C_i)_{i\in I}$ *l'ensemble des classes récurrentes. Il existe une famille* $(D_i)_{i\in I}$ *d'ensembles finement ouverts et fermés, presque boréliens tels que*

$$D_i \supset C_i,$$
$$D_i \cap D_j = \emptyset \quad \text{si} \quad i \neq j,$$
$$P_{x_i}[X_t \in D_i, \forall t \in R_+] = 1, \quad \forall_{x_i} \in D_i.$$

En particulier, d'un point x_i *d'une classe récurrente on ne peut pas atteindre une autre classe récurrente.*

Démonstration. — Elle se fait en cinq étapes.

1° On considère la fonction

$$a_x(y) = \inf_{V \in \mathcal{V}_f} u_V(y)$$

et l'on montre que $a_{x'}(y) = a_x(y)$ si x et x' appartiennent à une même classe récurrente C.

2° On montre que $a_x(y) = \inf_{V \in \mathcal{V}_f(x)} P_y[R_V]$ si x est finement récurrent.

3° On montre en utilisant l'égalité de Markov que $a_x(y)$ est invariante si x est finement récurrent.

Si alors C_i est une classe récurrente, on pose

$$D_i = \{ y : a_{C_i}(y) = 1 \},$$

D_i est un fermé fin presque borélien et $C_i \subset D_i$.

4° On montre alors que si C_i et C_j sont deux classes récurrentes distinctes, $D_i \cap D_j = \emptyset$.

5° On montre que si $x \in D$, $P_x[X_t \in D, \forall t \in R_+] = 1$.

Remarque. — Pour toute loi initiale ν ne changeant que D, P_ν presque sûrement une trajectoire est dense dans C.

2. APPLICATION A LA TOPOLOGIE FINE. — Soit $\mathcal{E}_0$ le cône des fonctions o-excessives. Désignons par $\mathcal{T}_0$ la topologie la moins fine rendant continues les fonctions de $\mathcal{E}_0$ et par $\mathcal{T}_f$ la topologie fine (topologie la moins fine rendant continues toutes les fonctions λ-excessives pour $\lambda > 0$).

$\mathcal{T}_0$ est moins fine que $\mathcal{T}_f$ et nous allons montrer les cas où elles coïncident.

PROPOSITION 3. — *Étant donnés deux points* x *et* y *de* E *pour toute fonction* $f \in \mathcal{E}_0$, *on a* $f(x) = f(y)$ *si, et seulement si,* x *et* y *sont finement récurrents et appartiennent à une même classe.*

La suffisance se démontre aisément par le théorème des surmartingales. La nécessité utilise le lemme 2 de [1].

Appelons $\mathcal{V}_0(x)$ la base de filtre des voisinages presque boréliens de x pour la topologie $\mathcal{T}_0$. On a alors :

PROPOSITION 4. — $\mathcal{V}_f(x) = \mathcal{V}_0(x)$ *si, et seulement si,* x *est finement transient ou est une trappe.*

Corollaire. — *La topologie fine d'un processus de Hunt markovien est la topologie la moins fine rendant continues les fonctions* o*-excessives si, et seulement si, les seuls points finement récurrents sont des trappes.*

3. Exemples et applications.

a. Proposition 5. — *Le mouvement brownien plan est finement récurrent et ponctuellement transient. En outre, il y a une seule classe récurrente. On retrouve là les faits bien connus que les fonctions surharmoniques dans tout le plan sont constantes et que la courbe du mouvement brownien est dense dans le plan* [*cf.* (2)].

b. Soit X un processus de Hunt, F un fermé régulier pour X; $\varphi(x) = E_x[e^{-T_F}]$ est alors un potentiel régulier de la classe D, il existe une fonctionnelle additive continue de support F telle que

$$\varphi(x) = E_x \int_0^{+\infty} e^{-t} dA_t.$$

Soit $\mathfrak{T}(t)$ le changement de temps associé à cette fonctionnelle additive, alors

$$P_x[\forall t \in R_+ X_{\mathfrak{T}(t)} \in F^*] = 1, \qquad \text{où} \quad F^* = F \cup \{S\}.$$

Motoo (3) a montré qu'il existait un processus de Hunt $\tilde{X}$ sur F

$$\tilde{X} = (\tilde{\Omega}, \tilde{X}_t, \tilde{\mathcal{F}}, (\tilde{P}_x)_{x\in F}, \tilde{\theta}_t)$$

équivalement au processus à valeurs dans F : $[\Omega, \mathcal{F}, X_{\mathfrak{T}(t)}(P_x)_{x\in F}]$.

Nous appellerons $\tilde{X}$ le processus trace de X sur F. Nous avons alors les résultats suivants :

Proposition 6. — *a. La topologie fine du processus* $\tilde{X}$ *est la trace sur* F *de la topologie fine du processus* X.

b. Un point x de F *est finement récurrent pour* $\tilde{X}$ *si, et seulement si, il est finement récurrent pour* X.

c. Les classes récurrentes de $\tilde{X}$ *sont les intersections des classes récurrentes de* X *avec* F.

Proposition 7. — *Le processus de Cauchy est la trace du mouvement brownien plan sur la droite* $\{ y = 0 \}$.

Il en résulte que le processus de Cauchy est finement récurrent et n'a qu'une classe récurrente; que tout ouvert fin du processus de Cauchy est chargé par la mesure de Lebesgue; que toute fonction excessive du processus de Cauchy est constante et toute fonction λ-excessive bornée.

Nous avons également un exemple de processus à accroissements indépendants récurrent dans les ouverts et finement transient.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) Azema, Kaplan et Revuz, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3945.

(2) P. Lévy, *Processus stochastiques et mouvement brownien.*

(3) Motoo, *Ann. Inst. Statist. Math.*, 16, 1964, p. 317-346.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les fonctions séparément excessives.* Note (*) de M. **Renzo Cairoli**, présentée par M. Paul Lévy.

On montre que le caractère fellérien (resp. fortement fellérien, fortement fellérien au sens strict) est invariant par passage au produit de noyaux. On établit ensuite que si les résolvantes de deux semi-groupes de Hunt sont fortement fellériennes, toute fonction séparément excessive est excessive pour le semi-groupe produit. Ce résultat implique un théorème de V. Avanissian, selon lequel une fonction séparément surharmonique est surharmonique.

1. Produit de noyaux fellériens. — Soient E un espace compact métrisable et $\mathcal{B}_E$ sa tribu borélienne. Étant donné un noyau sous-markovien N sur E, une fonction borélienne bornée f sur E et une mesure bornée μ sur (E, $\mathcal{B}_E$), on notera μN la mesure

$$\Gamma \to \mu N(\Gamma) = \int N(x, \Gamma)\, \mu(dx), \qquad \Gamma \in \mathcal{B}_E,$$

et Nf la fonction

$$x \to Nf(x) = \int N(x, dy) f(y), \qquad x \in E.$$

En outre, l'intégrale d'une fonction f par rapport à μ sera parfois notée $\mu(f)$. Dans l'ensemble $\mathcal{M}$ des mesures bornées sur (E, $\mathcal{B}_E$), on dit que la suite (μ_i) converge vers μ : *a.* vaguement, si $\lim_{i \to \infty} \mu_i(f) = \mu(f)$, pour toute fonction continue f sur E; *b.* simplement, si la même limite a lieu pour toute fonction borélienne bornée f sur E; *c.* en norme, si la variation totale $\| \mu_i - \mu \|$ tend vers zéro lorsque $i \to \infty$. Un *noyau sous-markovien* N sur E est dit *fellérien* (resp. fortement fellérien, fortement fellérien au sens strict) si l'application $x \to \varepsilon_x N$ de E dans $\mathcal{M}$ muni de la topologie de la convergence vague (de la convergence simple, resp. de la convergence en norme) est continue, où ε_x désigne la masse unité concentrée en x.

Étant donnés deux espaces compacts métrisables et sur chacun de ces espaces un noyau sous-markovien, notés A, resp. B, considérons, sur l'espace produit, le noyau produit $A \times B$ [*cf.* (1)].

Proposition 1. — *Le produit* $A \times B$ *de deux noyaux fellériens (fortement fellériens au sens strict) est un noyau fellérien (fortement fellérien au sens strict).*

Lemme 1. — *Un noyau sous-markovien* N *sur* E *est fortement fellérien si et seulement s'il existe une probabilité* η *sur* (E, $\mathcal{B}_E$), *telle que, pour chaque* $x \in E$, *la mesure* $\varepsilon_x N$ *ait une densité* $f_x(u)$ *par rapport à* $\eta(du)$ *et l'application* $x \to f_x$ *de* E *dans* $L^1(\eta)$ *muni de la topologie faible soit continue.*

Lemme 2. — *Soient* (F, η) *et* (G, μ) *deux espaces probabilisés,* $\mathcal{F}$ *un sous-ensemble uniformément intégrable de* $L^1(\eta)$ *et* $\mathcal{G}$ *un sous-ensemble unifor-*

mément intégrable de $L^1(\mu)$. *Alors* $\{fg : f \in \mathcal{F}, g \in \mathcal{G}\}$ *est un sous-ensemble uniformément intégrable de* $L^1(\eta \times \mu)$.

A l'aide des deux lemmes précédents et du critère de compacité de Dunford-Pettis [(2), p. 292], on démontre la

PROPOSITION 2. — *Le produit* $A \times B$ *de deux noyaux fortement fellériens* A *et* B *est un noyau fortement fellérien.*

2. SEMI-GROUPES ET RÉSOLVANTES FELLÉRIENS. — On dit qu'un *semi-groupe de transition sous-markovien* $(P_t)_{t \in [0, \infty[}$ sur E est *fellérien* (resp. fortement fellérien, fortement fellérien au sens strict) si, pour tout $t > 0$, le noyau P_t est fellérien (resp. fortement fellérien, fortement fellérien au sens strict). Le semi-groupe (P_t) est dit faiblement continu si, pour toute fonction continue f et pour tout $x \in E$, l'application $t \to P_t f(x)$ de $[0, \infty[$ dans $]-\infty, \infty[$ est continue à droite. Tout semi-groupe de Hunt [*cf.* par exemple (1)] est faiblement continu, en vertu de la continuité à droite des trajectoires. Le semi-groupe (P_t) étant faiblement continu, posons

$$U_p f(x) = \int_0^\infty e^{-pt} P_t f(x)\, dt,$$

pour toute fonction continue f et tout $x \in E$. La famille de noyaux $(U_p)_{p \in]0, \infty]}$ ainsi définie est appelée la résolvante du semi-groupe (P_t). On dit que la résolvante est fellérienne (resp. fortement fellérienne, fortement fellérienne au sens strict) si, pour tout $p > 0$, le noyau U_p est fellérien (resp. fortement fellérien, fortement fellérien au sens strict).

LEMME 3. — *Soit* (P_t) *un semi-groupe faiblement continu. Pour que* (P_t) *soit fellérien, il faut et il suffit que sa résolvante* (U_p) *soit fellérienne. Si* (P_t) *est fortement fellérien (fortement fellérien au sens strict), alors* (U_p) *l'est aussi.*

Remarquons que la résolvante du semi-groupe de la chaleur est fortement fellérienne au sens strict, alors que le semi-groupe n'est pas fortement fellérien.

3. FONCTIONS EXCESSIVES. — Une fonction numérique sur E est dite *universellement mesurable* si elle est mesurable par rapport à la tribu $\bigcap_\pi \mathcal{B}_E^\pi$ où π parcourt l'ensemble des probabilités sur $(E, \mathcal{B}_E)$. On dit qu'une fonction positive universellement mesurable f (finie ou non) est *surmédiane* pour (P_t) si, pour tout $t \geq 0$, $x \in E$, $P_t f(x) \leq f(x)$. Une fonction surmédiane, telle que $\lim_{t \downarrow 0} P_t f(x) = f(x)$, pour tout $x \in E$, est dite excessive pour (P_t). Le semi-groupe étant faiblement continu, on peut caractériser les fonctions excessives à l'aide de la résolvante : une fonction universellement mesurable $f \geq 0$ est excessive si et seulement si, pour tout $x \in E$: *a*. $pU_p f(x) \leq f(x)$, pour tout $p > 0$; *b*. $\lim_{p \to \infty} pU_p f(x) = f(x)$. Une fonction positive universellement mesurable qui vérifie *a* est dite surmédiane pour la résolvante (U_p). Cette notion est moins fine que la notion de fonction

surmédiane pour (P_t). Dans ce qui suit, par surmédiane on entendra une fonction surmédiane pour la résolvante.

LEMME 4. — *Si la résolvante* (U_p) *du semi-groupe faiblement continu* (P_t) *est fortement fellérienne, toute fonction excessive est semi-continue inférieurement (s. c. i.).*

LEMME 5. — (P_t) *étant un semi-groupe de Hunt, toute fonction surmédiane s. c. i. est excessive.*

Soit Λ un espace localement compact à base dénombrable. Un tel espace est métrisable et il existe une suite croissante (K_n) d'ensembles compacts formant un recouvrement de Λ. Désignons par $(\mathcal{T}_n)$ la suite de partitions de Λ, construite par récurrence de la manière suivante : $\mathcal{T}_0$ est constituée par l'espace Λ et $\mathcal{T}_{n+1}$ est la partition engendrée par les ensembles de $\mathcal{T}_n$ et par les ensembles d'une partition de K_{n+1} en un nombre fini de boréliens de diamètre $\leqq 1/(n+1)$. En outre, notons $A_{n1}, A_{n2}, \ldots, A_{nk_n}$ les ensembles constituant $\mathcal{T}_n$.

LEMME 6. — $f \geqq 0$ *étant une fonction s. c. i. sur* Λ, *on a :*

a. f est l'enveloppe supérieure d'une suite croissante de fonctions s. c. i. étagées;

b. si f est finie, son intégrale par rapport à la probabilité π *sur* $(\Lambda, \mathcal{B}_\Lambda)$ *est égale à son intégrale inférieure de Riemann relativement à la suite* $(\mathcal{T}_n)$; *explicitement :*

$$\int f(\lambda)\,\pi(d\lambda) = \lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{k_n} \inf_{\lambda\in A_{ni}} f(\lambda)\,\pi(A_{ni}).$$

On dit que le semi-groupe faiblement continu (P_t) satisfait à l'hypothèse (L) de P. A. Meyer [*cf.* ([3]), p. 160], s'il existe un nombre $p \geqq 0$ et une probabilité η sur $(E, \mathcal{B}_E)$, telle que la seule fonction excessive pour le semi-groupe $(e^{-pt}P_t)$, nulle η-p. s., soit la fonction 0. Rappelons qu'un semi-groupe dont les fonctions excessives sont s. c. i. satisfait à (L) et que si (P_t) satisfait à (L), il existe une probabilité dont les ensembles négligeables sont exactement les ensembles de potentiel nul.

THÉORÈME 1. — *Soient* Λ *un espace localement compact à base dénombrable,* (P_t) *un semi-groupe de Hunt sur* E *et* $(\lambda, x) \to f(\lambda, x)$ *une fonction sur* $\Lambda \times E$ *s. c. i. en* λ *pour x fixé, excessive pour* (P_t) *pour* λ *fixé. Si* (P_t) *satisfait à l'hypothèse* (L) *et si* π *désigne une probabilité sur* $(\Lambda, \mathcal{B}_\Lambda)$, *alors* $x \to \int f(\lambda, x)\,\pi(d\lambda)$ *ne diffère d'une fonction excessive pour* (P_t) *qui la minore que sur un ensemble semi-polaire de* E. *Si, en outre, f est s. c. i. en x pour* λ *fixé, alors* $x \to \int f(\lambda, x)\,\pi(d\lambda)$ *est une fonction excessive pour* (P_t).

On remarquera que les hypothèses du théorème n'entraînent pas la mesurabilité de f par rapport au couple de variables (λ, x). Dans ce cas, le théorème de Fubini montrerait aussitôt que $x \to \int f(\lambda, x)\,\pi(d\lambda)$ est surmédiane.

4. Fonctions séparément excessives. — Soient (P_t), resp. (Q_t), deux semi-groupes sur les espaces compacts métrisables E_P, resp. E_Q. On désignera par (R_t) le semi-groupe sur $E_R = E_P \times E_Q$, produit de (P_t) et (Q_t) [*cf.* (1)].

Définition. — On dira qu'une fonction $f : (x, y) \to f(x, y)$ sur E_R est séparément excessive si elle est excessive pour (P_t) lorsque y est fixé et excessive pour (Q_t) lorsque x est fixé.

Lemme 7. — *Si* (P_t) *et* (Q_t) *sont deux semi-groupes de Hunt fellériens, la régularisée s. c. i.* g *d'une fonction séparément excessive* f *est séparément excessive et excessive pour le semi-groupe produit* (R_t).

Théorème 2. — *Si les résolvantes* (U_p) *et* (V_p) *des semi-groupes de Hunt* (P_t) *et* (Q_t) *sont fortement fellériennes, toute fonction séparément excessive est excessive pour le semi-groupe produit* (R_t).

Remarques. — *a.* On peut remplacer l'hypothèse E espace compact métrisable, utilisée au cours de cette Note, par E espace localement compact à base dénombrable.

b. La résolvante du mouvement brownien dans un ouvert régulier étant fortement fellérienne, le théorème 2 entraîne celui de V. Avanissian [*cf.* (4), p. 140].

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) R. Cairoli, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 619. Dans la définition de réalisation fortement markovienne, le terme « P^x p. s. », ajouté par erreur, est à supprimer.

(2) N. Dunford et J. T. Schwartz, *Linear Operators*, Part I, Intersc. Publ., New York. 1958.

(3) P. A. Meyer, *Ann. Inst. Fourier*, 12, 1962, p. 125-230.

(4) V. Avanissian, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 78, 1961, p. 101-161.

(*Institut Battelle, 7, route de Drize, Genève, Suisse.*)

HYDRAULIQUE. — *Stabilité d'une chambre d'équilibre alimentée par une galerie à deux ramifications issues chacune d'un lac.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie, **Jacques Dat** et **Jean Piquemal**.

Les auteurs mettent en évidence les conditions de stabilité d'un aménagement comprenant une cheminée d'équilibre et une galerie d'amenée qui se divise en deux branches débouchant chacune d'un lac.

Les lacs peuvent ne pas être à la même cote. On considère le fonctionnement de l'installation à puissance constante, à réseau séparé.

Les notations sont celles utilisées habituellement et précisées sur la figure. La cote d'un des lacs (le plus bas par exemple) est prise pour niveau de référence. Ainsi N représente la cote du deuxième lac et Y la hauteur piézométrique au point triple M.

Les équations qui régissent le fonctionnement de l'installation s'écrivent

$$\frac{L_1}{gf_1}\frac{dQ_1}{dt}+Y+P_1=0;$$

$$\frac{L_2}{gf_2}\frac{dQ_2}{dt}+Y-N+P_2=0;$$

$$\frac{L_3}{gf_3}\frac{dQ_3}{dt}+Z-Y+P_3=0;$$

$$Q_1+Q_2=Q_3=F\frac{dZ}{dt}+Q;$$

$$X=Z+P_{30}+P_{10};$$

$$H=H_0+X.$$

En régime permanent, nous avons

$$P_{10} = -Y_0,$$
$$P_{20} = -Y_0 + N,$$
$$Q_{10} + Q_{20} = Q_{30} = Q_0.$$

On pose, pour obtenir des grandeurs et des variables adimensionnelles :

$$q_1 = \frac{Q_1}{Q_0}, \quad q_2 = \frac{Q_2}{Q_0}, \quad q_3 = \frac{Q_3}{Q_0}, \quad z = \frac{Z}{H_0}, \quad x = \frac{X}{H_0};$$
$$y = \frac{Y}{H_0}, \quad p_1 = \frac{P_1}{H_0}, \quad p_2 = \frac{P_2}{H_0}, \quad p_3 = \frac{P_3}{H_0}, \quad h = \frac{H}{H_0}.$$

Le régime permanent est caractérisé par l'indice o. En considérant des oscillations de faible amplitude on peut linéariser le système.

Les équations s'écrivent, par rapport aux accroissements des variables,

$$C_1 \frac{d\,\Delta q_1}{dt} + \Delta y + \Delta p_1 = 0, \quad \text{avec} \quad C_1 = \frac{L_1 Q_0}{g f_1 H_0};$$
$$C_2 \frac{d\,\Delta q_2}{dt} + \Delta y + \Delta p_2 = 0, \quad \text{avec} \quad C_2 = \frac{L_2 Q_0}{g f_2 H_0};$$
$$C_3 \frac{d\,\Delta q_3}{dt} + \Delta h - \Delta y + \Delta p_3 = 0, \quad \text{avec} \quad C_3 = \frac{L_3 Q_0}{g f_3 H_0};$$
$$\Delta q_1 + \Delta q_2 = \Delta q_3 + C_4 \frac{d\,\Delta h}{dt}, \quad \text{avec} \quad C_4 = \frac{F H_0}{Q_0};$$
$$\Delta p_1 = \frac{2 p_{10}}{q_{10}} \Delta q_1;$$
$$\Delta p_2 = \frac{2 p_{20}}{q_{20}} \Delta q_2;$$
$$\Delta p_3 = \frac{2 p_{30}}{q_{30}} \Delta q_3.$$

En appliquant à ce système la transformation de Laplace et en éliminant Δp_1, Δp_2, Δp_3, Δq_1, Δq_2, Δq_3, Δy, on obtient une relation entre Δh et Δq qui permet de définir la fonction de transfert liant la hauteur de chute au débit des turbines $G_{0h} = \Delta h / \Delta q$, dans un fonctionnement à puissance constante.

L'équation caractéristique $G_{0h} + 1 = 0$ est de la forme

$$A s^3 + B s^2 + C s + D = 0,$$

avec

$$A = C_4 C_3 (C_1 + C_2) + C_1 C_2 C_4;$$
$$B = 2\left(\frac{p_{10}}{q_{10}} + \frac{p_{20}}{q_{20}}\right) C_3 C_4 + 2\left(\frac{p_{10}}{q_{10}} + \frac{p_{30}}{q_{30}}\right) C_2 C_4 + 2\left(\frac{p_{20}}{q_{20}} + \frac{p_{30}}{q_{30}}\right) C_1 C_4 - (C_1 + C_2) C_3 - C_1 C_2;$$
$$C_4 = 4\left(\frac{p_{10}}{q_{10}}\frac{p_{20}}{q_{20}} + \frac{p_{10}}{q_{10}}\frac{p_{30}}{q_{30}} + \frac{p_{20}}{q_{20}}\frac{p_{30}}{q_{30}}\right) C_4 - 2\left(\frac{p_{10}}{q_{10}} + \frac{p_{20}}{q_{20}}\right) C_3 + \left(1 - \frac{2 p_{20}}{q_{20}} - \frac{2 p_{30}}{q_{30}}\right) C_1 + \left(1 - \frac{2 p_{10}}{q_{10}} - \frac{2 p_{30}}{q_{30}}\right) C_2;$$
$$D = 2\left(\frac{p_{10}}{q_{10}} + \frac{p_{20}}{q_{20}}\right) - 4\left(\frac{p_{10}}{q_{10}}\frac{p_{20}}{q_{20}} + \frac{p_{10}}{q_{10}}\frac{p_{30}}{q_{30}} + \frac{p_{20}}{q_{20}}\frac{p_{30}}{q_{30}}\right).$$

Le fonctionnement de la chambre sera stable si l'on a

$$A > 0, \quad B > 0, \quad C > 0, \quad D > 0, \quad AB - CD > 0;$$

A est toujours positif;
D en pratique l'est également;
la condition $B > 0$ conduit à

$$F \geqq F_{l_1} = \frac{\dfrac{Q_0}{2gH_0}\left[\dfrac{L_1 L_2}{f_1 f_2} + \dfrac{L_1 L_3}{f_1 f_3} + \dfrac{L_2 L_3}{f_2 f_3}\right]}{\left(\dfrac{P_{10}}{Q_{10}} + \dfrac{P_{20}}{Q_{20}}\right)\dfrac{L_3}{f_3} + \left(\dfrac{P_{10}}{Q_{10}} + \dfrac{P_{30}}{Q_{30}}\right)\dfrac{L_2}{f_2} + \left(\dfrac{P_{20}}{Q_{20}} + \dfrac{P_{30}}{Q_{30}}\right)\dfrac{L_1}{f_1}};$$

la condition $C > 0$ entraîne

$$F \geqq F_{l_2} = \frac{\dfrac{Q_0}{2gH_0}\left[\left(\dfrac{P_{10}}{Q_{10}} + \dfrac{P_{20}}{Q_{20}}\right)\dfrac{L_3}{f_3} + \left(\dfrac{P_{20}}{Q_{20}} + \dfrac{P_{30}}{Q_{30}}\right)\dfrac{L_1}{f_1} + \left(\dfrac{P_{10}}{Q_{10}} + \dfrac{P_{30}}{Q_{30}}\right)\dfrac{L_2}{f_2} - \dfrac{H_0}{2Q_0}\left(\dfrac{L_1}{f_1} + \dfrac{L_2}{f_2}\right)\right]}{\dfrac{P_{10}}{Q_{10}}\dfrac{P_{20}}{Q_{20}} + \dfrac{P_{10}P_{30}}{Q_{10}Q_{30}} + \dfrac{P_{20}P_{30}}{Q_{20}Q_{30}}};$$

$F \geqq F_{l_2}$ est vérifié si la hauteur de chute est suffisamment grande, puisque dans ce cas F_{l_2} est négatif; mais pour une faible hauteur de chute on peut avoir $F_{l_2} > F_{l_1}$.

La condition $AB - CD > 0$ conduit à une inégalité dont le premier membre est un trinome du second degré en F qu'il est facile d'écrire lorsqu'on dispose de valeurs numériques. Soit F_1 la plus grande des deux racines du trinome. F doit être tel que $F > F_1$.

En conclusion, le système sera stable si F est supérieur à la plus grande des valeurs F_{l_1}, F_{l_2}, F_1.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(*Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ÉLASTICITÉ. — *Sur la résolution, en élastostatique plane, du problème des charges concentrées en un nombre fini de points du contour frontière.* Note (*) de M. **Claude Mathurin**, présentée par M. Henri Villat.

Résolution complète quand le contour frontière est analytique simple.

1. Soient :

— d^* le contour frontière orienté dans le sens direct, d le domaine intérieur, (X_j, Y_j) les composantes de la force concentrée au point z_j (on posera : $R_j = X_j + iY_j$, $j = 1, 2, \ldots, k$), satisfaisant les conditions d'équilibre global :

$$\sum_{j=1}^{k} R_j = 0; \qquad N = \sum_{j=1}^{k} z_j \overline{R}_j \text{ réel} \quad \text{(moment astatique)};$$

— $p(s)$ la fonction, définie sur d^*, nulle en un point arbitraire, constante sur tout arc ouvert z_j, z_{j+1}, admettant en z_j la discontinuité de première espèce de saut $-i\overline{R}_j$, prenant aux points z_j des valeurs arbitraires.

La solution est caractérisée par le potentiel complexe $u(z)\bar{z} + v(z)$, continu dans le compact $\bar{d} = d + d^*$, u et v étant holomorphes dans d, satisfaisant sur le contour d^* la condition aux limites :

$$\overline{u(z)} + \bar{z}\frac{du}{dz} + \frac{dv}{dz} = p(s). \tag{1}$$

Soit $z = \omega(Z)$ la représentation conforme de d sur le disque unité D, telle que $\omega(0) = 0$, $\omega'(0)$ réel positif, ω est holomorphe pour $|Z| < a (a > 1)$.

La fonction p peut s'écrire ([1]) :

$$p(Z) = \frac{1}{2\pi}\sum_{j=1}^{k} \overline{R}_j \left[\operatorname{Log}(Z - Z_j) - \overline{\operatorname{Log}(Z - Z_j)}\right].$$

2. Nous dirons qu'un couple (u, v) de fonctions holomorphes dans d est régulier si u et v sont holomorphes dans un domaine contenant $\bar{d}$, et qu'il est singulier si, $u\bar{z} + v$ étant continue dans $\bar{d}$, l'une au moins des fonctions u et v admet une singularité sur d^* (ou D^*).

La solution (u, v) est alors la somme :

— d'un couple singulier (u_1, v_1) défini par

$$u_1 = \frac{-1}{2\pi}\sum_{j=1}^{k} R_j \operatorname{Log}(Z - Z_j),$$

$$\frac{dv_1}{dz} = \frac{1}{2\pi}\sum_{j=1}^{k}\left[\overline{R}_j \operatorname{Log}(Z - Z_j) + \frac{R_j \bar{z}_j}{\omega'(Z)}\,\frac{1}{Z - Z_j}\right];$$

— d'un couple régulier (U, V), satisfaisant sur $d^\star$ la condition aux limites, dont le second membre P est holomorphe au voisinage de $D^\star$ (condition aux limites « analytique ») :

$$\overline{U} + \bar{z}\frac{dU}{dz} + \frac{dV}{dz} = \frac{1}{2\pi}\sum_{j=1}^{k}\frac{R_j}{\omega'(Z_j)}\,\frac{\overline{\omega}\left(\frac{1}{Z}\right) - \overline{\omega}\left(\frac{1}{Z_j}\right)}{Z - Z_j} = P(Z). \tag{2}$$

3. La résolution s'effectue alors tout naturellement par la méthode relative au cas où les conditions aux limites sont analytiques ([2]). L'intérêt de la représentation de la charge de $d^\star$ par des forces concentrées est de conduire à un calcul très simple pour peu qu'on sache déterminer le spectre de l'opérateur linéaire fonctionnel H attaché au domaine d.

En effet : soient $\{e_n\}$ les fonctions propres normalisées, $\{\lambda_n\}$ les valeurs propres (z est fonction propre, de valeur propre 1).

Un calcul simple montre que

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{d^\star} P\,de_n = -\frac{1}{2\pi\sqrt{\lambda_n}}\sum_{j=1}^{k} R_j\,\overline{e_n(z_j)}.$$

D'où l'expression de U ($\mathcal{A}$ est l'aire du domaine d) :

$$U(Z) = -\frac{N}{4\mathcal{A}}z - \sum_{n=2}^{\infty}\frac{e_n(Z)}{2\pi\sqrt{\lambda_n}\left(1 - \frac{1}{\lambda_n}\right)}\sum_{j=1}^{k}\left[\overline{R}_j\,e_n(z_j) - \frac{R_j\,\overline{e_n(z_j)}}{\sqrt{\lambda_n}}\right].$$

La fonction dV/dz s'en déduit aisément par

$$\frac{dV}{dz} = P(Z) - \overline{U}\left(\frac{1}{Z}\right) - \overline{\omega}\left(\frac{1}{Z}\right)\frac{dU}{dz}.$$

Rappelons que U est holomorphe pour $|Z| < a$ et que la série se réduit à un polynome à n termes quand ω est méromorphe d'ordre n.

4. Soient $z'_j = \omega(Z'_j)$ n points n'appartenant pas à $\overline{d}$ et $p'(Z)$ la fonction holomorphe au voisinage de $d^\star$, définie par

$$p'(Z) = \frac{1}{2\pi}\sum_{j=1}^{k}\overline{R}_j[\mathrm{Log}(Z - Z'_j) - \mathrm{Log}(1 - \overline{Z}_j Z)].$$

On vérifie aisément que l'équation (1), dont le deuxième membre est maintenant $p'(Z)$, se résout de la même façon que dans le cas précédent, et qu'il suffit de remplacer les z_j par les z'_j, et inversement. Cette remarque conduit à une définition possible de la solution du problème des charges concentrées.

5. Par inversion de pôle O et de puissance 1, le problème extérieur relatif à un contour analytique $d'^\star$ se ramène au problème intérieur relatif au contour transformé $d^\star$, la condition aux limites s'écrivant ([3]) :

$$\overline{u(z)} - \frac{z^2}{\bar{z}}\frac{du}{dz} + \frac{dv}{dz} = p(s).$$

La méthode de résolution reste la même, à condition de substituer à l'opérateur H relatif à $\bar{z}$, l'opérateur H' relatif à $-(z^2/\bar{z})$. z n'est plus fonction propre et les valeurs propres sont supérieures à 1. Le moment astatique ne joue plus aucun rôle.

6. *Exemple.* — $d^\star$ est le limaçon de Pascal défini par

$$z = Z + mZ^2 \qquad \left(0 < m < \frac{1}{2}\right).$$

Spectre de H :

$$e_1 = \frac{z}{\|z\|} = \frac{Z + mZ^2}{\sqrt{1 + 2m^2}}; \qquad \lambda_1 = 1;$$

$$e_2 = \frac{i(2mZ - Z^2)}{\sqrt{2(1 + 2m^2)}}; \qquad \lambda_2 = \frac{1}{4m^4}.$$

Solution :

$$u = -\frac{1}{2\pi}\sum_{j=1}^{k} R_j \operatorname{Log}(Z - Z_j) - \frac{Nz}{4\pi(1 + 2m^2)}$$

$$+ \frac{m^2}{2\pi}\frac{(2mZ - Z^2)}{1 + 2m^2}\sum_{j=1}^{k}\left[\overline{R}_j(2mZ_j - Z_j^2) + 2m^2 R_j\left(2m\overline{Z}_j - \overline{Z}_j^2\right)\right],$$

$$\frac{dv}{dz} = \frac{1}{2\pi}\sum_{j=1}^{k}\left[\overline{R}_j \operatorname{Log}(Z - Z_j) + \frac{R_j\bar{z}_j}{(1 + 2mZ)(Z - Z_j)}\right]$$

$$+ \frac{m}{\pi(1 + 2m^2)(1 + 2mZ)}\left[N + m\sum_{j=1}^{k}\overline{R}_j(2mZ_j - Z_j^2)\right].$$

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) MUSKHELISHVILI, *Some basic problems of the mathematical theory of elasticity.*

(2) C. MATHURIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2871; 252, 1961, p. 843.

(3) C. MATHURIN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3951.

(*Laboratoire de Mécanique de la Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Étude de la rotation de la Galaxie dans la région de Cassiopée.* Note (*) de Mme **Madeleine Barbier**, transmise par M. Charles Fehrenbach.

Nous présentons une étude de la rotation de la Galaxie dans sa partie opposée à la direction du centre galactique ($l_{II} \sim 180°$) à l'aide d'étoiles O, B, A lointaines situées dans la région de Cassiopée. Les vitesses circulaires des étoiles étudiées sont, dans l'ensemble, supérieures à celles obtenues à partir du dernier modèle théorique de Schmidt.

La courbe de rotation de la Galaxie a fait l'objet jusqu'à présent de modèles théoriques, mais n'a encore jamais été déterminée expérimentalement pour des distances au centre galactique supérieures à 10 kpc. Grâce au grand prisme objectif qui permet d'étudier les étoiles jusqu'à la magnitude 12, il nous a été possible de représenter les vitesses circulaires d'un certain nombre d'étoiles O, B, A lointaines en fonction de leur distance au centre galactique.

Notre étude porte sur 62 étoiles situées dans une région de 4 degrés carrés centrée sur l'étoile AGK 2, 60° 123 :

$$\alpha_{1950} = 1\text{ h }2\text{ m }42\text{ s},$$
$$\delta_{1950} = 60°30'17''.$$

Calcul de la distance R *des étoiles au centre galactique.* — La distance r de l'étoile au Soleil est obtenue par la formule de Pogson :

$$5 \log r = 5 + m - M - kE.$$

Nous distinguons deux cas :

— Pour 20 étoiles, la photométrie photoélectrique en trois couleurs a été faite ([1]) et nous donne par conséquent $m_v = V$ directement. La magnitude absolue visuelle M_v a été déterminée par la méthode d'Öhman adaptée au prisme objectif ([2]), la mesure de la quantité $(1/2)(H_\delta + H_\gamma)$ étant plus précise que l'estimation visuelle d'un type spectral et d'une classe de luminosité. Nous avons adopté pour k la valeur 3 ([3]).

Nous avons calculé ailleurs ([4]) que dans ces conditions l'erreur maximale sur la distance r était inférieure à 12 %.

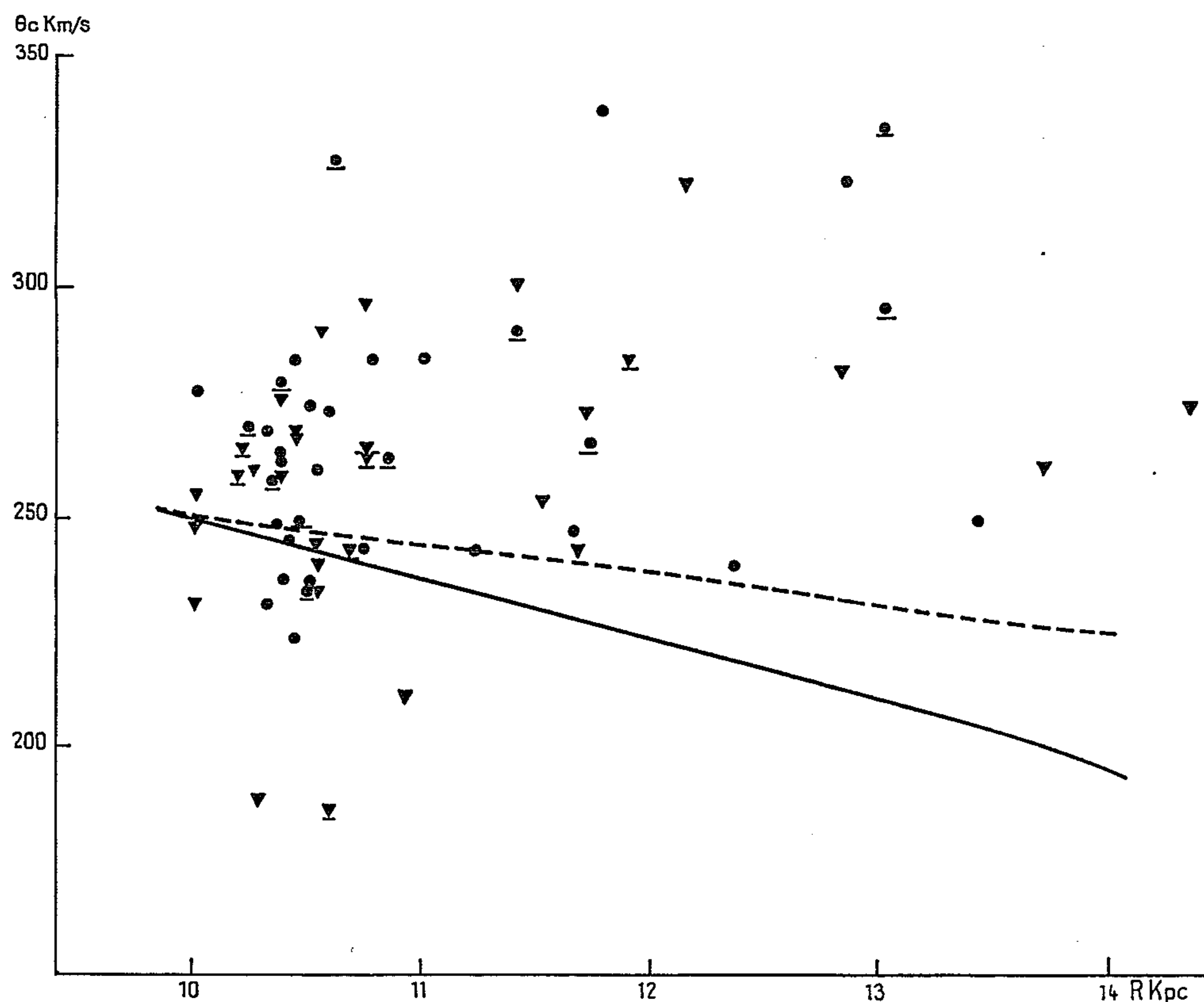
— Pour les étoiles dont la photométrie photoélectrique en trois couleurs n'existe pas, la magnitude apparente photographique m_p a été déterminée à l'aide d'un étalonnage photométrique de nos clichés et ramenée aux magnitudes B. La connaissance de la quantité $(1/2)(H_\delta + H_\gamma)$ nous a permis d'obtenir la magnitude absolue photographique M_p.

En étudiant l'absorption dans cette région, nous avons pu délimiter avec les étoiles pour lesquelles nous connaissions les magnitudes U, B, V, deux aires d'absorption très différente. Pour chacune de ces aires, nous avons tracé la courbe donnant le module de distance corrigé de l'absor-

ption, $m_0 - M$, en fonction du module de distance non corrigé $m_p - M_p$. Nous pouvons donc corriger de l'absorption ainsi déterminée les modules de distances que nous avons calculés. Nous obtenons ainsi le module de distance vraie pour chaque étoile, d'où sa distance puisque

$$5 \log r = 5 + m_0 - M.$$

L'erreur sur m_p étant égale à 0,05 ([2]), nous avons alors une erreur totale sur la distance inférieure à 13 %.



Vitesses circulaires des étoiles en fonction de leur distance au centre galactique.
La courbe en pointillé correspond au dernier modèle de Galaxie présenté par M. Schmidt. Celle en trait plein aux vitesses circulaires obtenues en prenant la constante de la rotation galactique A = 15 km/s.

▼ étoiles ayant des vitesses radiales de qualité A ou B;

▼ ou ● étoiles dont la photométrie en U, B, V a été faite.

Connaissant pour chaque étoile r, la distance R de l'étoile au centre galactique est alors

$$R = \sqrt{R_0^2 + r^2 - 2rR\cos l_{II}},$$

où R_0 représente la distance du Soleil au centre galactique que nous avons prise égale à 10 kpc ([5]) et l_{II} la longitude galactique de l'étoile. Dans tous nos calculs, nous avons admis $b_{II} = 0$ puisque nous sommes très près du plan galactique.

Détermination des vitesses circulaires. — Les vitesses radiales utilisées ont été mesurées au P. P. O. et au G. P. O. (6). Une amélioration de ces vitesses a été faite et doit être publiée prochainement. Nous avons tenu compte de cette correction dans nos calculs.

La vitesse circulaire d'une étoile est

$$\theta_c = \frac{R}{R_0}\left(\theta_0 + \frac{V_r}{\sin l_{II}}\right),$$

où θ_0 représente la vitesse circulaire du Soleil que nous avons prise égale à 250 km/s (5) et V_r la vitesse radiale de l'étoile.

Nous n'avons tenu compte dans notre étude que des étoiles ayant des vitesse radiales de qualité A, B ou C (6). Nous avons éliminé les étoiles avec des vitesses radiales de qualité D comme étant soit des étoiles à vitesses radiale variable, soit des étoiles faibles à raies larges.

Le mouvement du Soleil vers l'Apex a été pris égal à $V_0 = 15{,}5$ km/s vers le point

$$\alpha_{1900} = 265{,}0°,$$
$$\delta_{1900} = +20{,}7°,$$

Résultats. — Les valeurs de θ_c en fonction de R sont portées dans la figure. Nous avons tracé en pointillé la courbe correspondant au dernier modèle de la Galaxie présenté par M. Schmidt (8). Ses calculs ont été faits également avec $R_0 = 10$ kpc et $\theta_0 = 250$ km/s.

Nous constatons que les valeurs que nous obtenons pour θ_c sont supérieures, surtout pour les grandes valeurs de R.

Cette étude encore localisée ne permet pas de généraliser, mais elle montre cependant pour la région étudiée une différence certaine avec le schéma théorique. Ce travail doit être complété par l'adjonction d'étoiles supplémentaires dans cette même région d'une part, et, d'autre part, suivi d'une étude identique dans une région peu absorbée, située aux alentours de $l_{II} = 180°$ permettant d'atteindre plus facilement de grandes valeurs de R.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) J. BIGAY, résultats non publiés communiqués par l'auteur; U. SJÖGREN, *Arkiv För Astronomi*, B 3, n° 27, p. 339; W. A. HILTNER, *Ap. J. Sup.*, n° 24, II, 1956, p. 389.

(2) N. MARTIN, *J. O.*, 47, n°s 7-8, 1964, p. 125.

(3) W. A. HILTNER et H. L. JOHNSON, *Ap. J.*, 124, 1956, p. 367.

(4) M. BARBIER, *J. O.*, 45, nos 4-5, 1962, p. 57.

(5) *I. A. U. Agenda and Draft reports. Twelfth general assembly*, Hamburg, 25 August-3 Sept. 1964, p. 467.

(6) CH. FEHRENBACH, *J. O.*, 44, nos 11-12, 1961, p. 232; CH. FEHRENBACH et E. REBEIROT, *J. O.*, 46, n° 5, 1963, p. 145.

(7) A. N. VYSSOTSKY et E. M. JANSSEN, *A. J.*, 56, 1951, p. 58.

(8) M. SCHMIDT, *Stars and stellar systems*, V; Ouvrage encore inédit dont quelques pages ont été communiquées par l'auteur.

(*Observatoire de Marseille,*
Observatoire de Haute-Provence.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur la tendance à l'association des centres d'activité solaire.* Note (*) de Mme **Marie-Josèphe Martres** et M. **Raymond Michard**, présentée par M. André Lallemand.

La comparaison d'une propriété observée de la distribution des centres d'activité avec un modèle stochastique, montre une tendance marquée à la formation de groupements compacts, plus fréquents que ne le permet le hasard. La « source » commune d'un tel groupement obéit à la loi de la rotation différentielle.

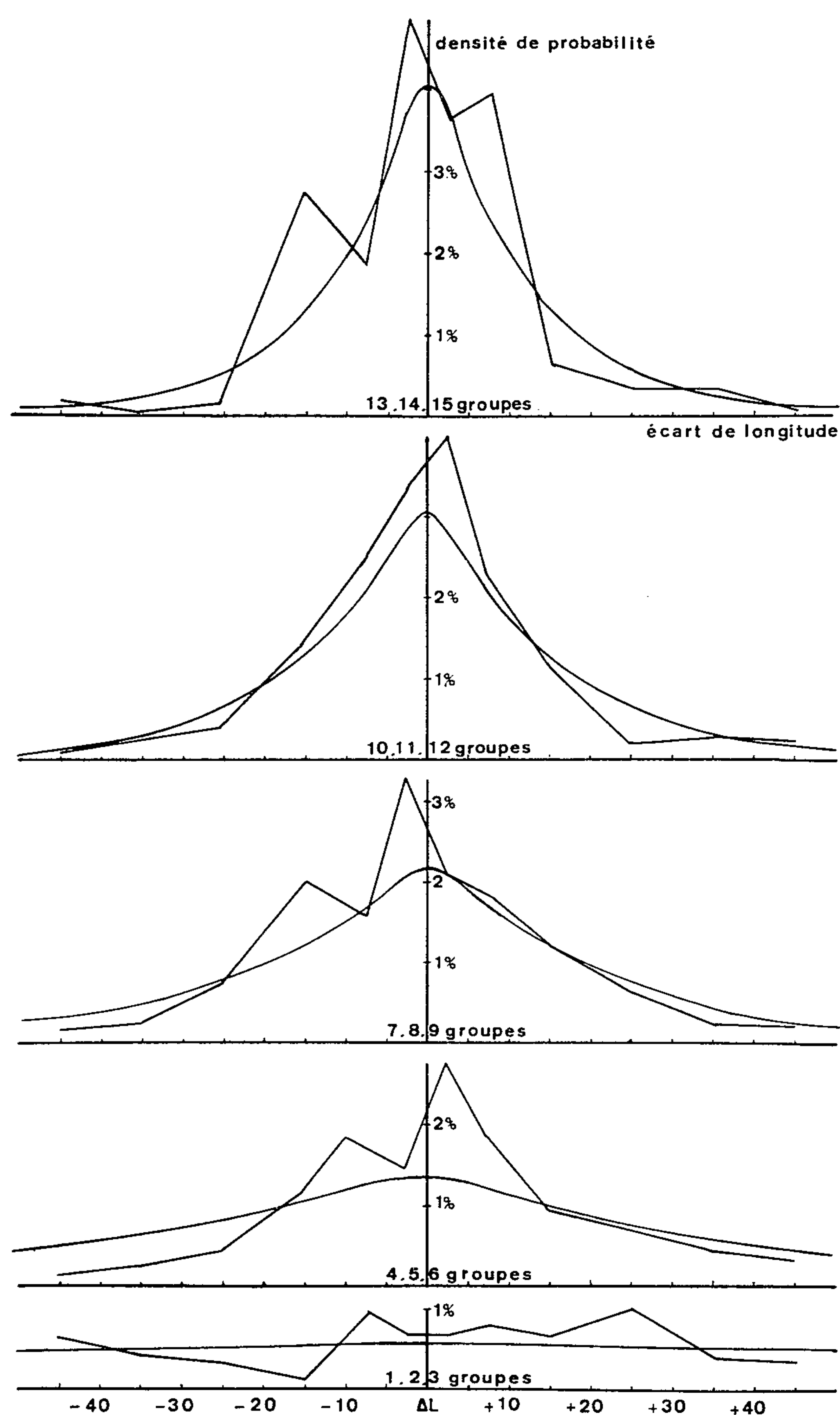
L'observation suggère fortement que les centres actifs (CA) du Soleil ont tendance à se grouper en associations plus ou moins nombreuses et durables. Certains auteurs [(1), (2)] ont cherché à mettre en évidence des associations remarquables par l'accumulation d'un grand nombre de CA dans un domaine restreint de latitude l et longitude L au cours d'un temps t de l'ordre de 5 à 10 rotations : ce sont les troupeaux (« Herde ») de Beckers (1). Il existe vraisemblablement des associations de durées et de populations très diverses [(3), (4)].

Les CA qui, éventuellement, appartiendraient à une même association, ne se reconnaissent par aucun caractère particulier certain, autre que leur proximité dans l'espace L, l, t; il est donc difficile de prouver que les groupements observés ont une signification physique. On ne peut le faire qu'en comparant certaines propriétés de la distribution des CA avec des modèles théoriques calculables dans l'hypothèse d'une formation aléatoire. Nous présentons ici un premier essai dans cette voie.

1. *Distribution observée.* — Considérons l'événement qu'est la naissance d'un CA au cours d'une rotation de Carrington n, à la latitude l. Durant la rotation $n-1$ existaient déjà à une latitude voisine $1 \pm 5°$, un certain nombre p de centres actifs, nombre qui peut être compris entre 0 et plus de 20. Soit ΔL la différence de longitude, positive ou négative, entre le nouveau centre de la rotation n et *le plus proche* des centres préexistants de la rotation $n-1$. Nous déterminons la fonction de distribution F de ΔL : celle-ci dépend évidemment beaucoup de p, et éventuellement de la latitude et de la phase du cycle solaire. Insistons aussi sur le fait que la longitude est mesurée pour le nouveau centre à la rotation n et pour les anciens à la rotation $n-1$, de sorte que l'existence de la rotation différentielle peut influer sur la distribution de ΔL, sauf toutefois si les naissances se font entièrement au hasard.

La fonction de distribution cherchée a été déduite de deux statistiques portant respectivement sur 267 naissances de CA de la période juillet 1954-décembre 1955 (croissance du cycle 19) et 523 naissances de la période janvier 1961-décembre 1963 (déclin du cycle 19). On a regroupé les cas correspondant à des valeurs voisines du paramètre p ($p=1, 2, 3$; $p=4, 5, 6; \ldots; p=13, 14, 15$).

2. *Modèle stochastique.* — Considérons un jeu, analogue à la roulette, contenant m cases. Nous « marquons » p de ces cases et nous tirons au sort une case nouvelle. Soit δ l'écart entre le numéro de la case « tirée »



et celui de la case « marquée » la plus proche : δ est nul si une case marquée sort au tirage, positif ou négatif selon que la case tirée au sort est à « droite » ou à « gauche » d'une case marquée.

La probabilité d'une valeur δ donnée est

$$(1) \quad P_m(\delta, p) = \frac{1}{C_m^p}\left[C_{m-2\,\delta-1}^{p-1} + \frac{1}{2}C_{m-2\,\delta-1}^{p-2}\right], \qquad \text{avec} \quad P_m(-\delta, p) = P_m(+\delta, p).$$

Nous assimilerons ce modèle à l'observation décrite plus haut et comparerons la distribution observée F (ΔL, p) à P (δ, p). Le modèle n'est pas rigoureusement équivalent à la situation empirique : cependant, moyennant un choix convenable de m, on peut montrer qu'il lui est suffisamment comparable. Nous avons adopté $m = 72$.

3. *Résultats.* — Les densités de probabilité correspondant aux fonctions F (ΔL, p) et P (δ, p) sont comparées sur la figure sans distinguer entre les phases ascendante et descendante du cycle. Les courbes « observées » sont toujours sensiblement au-dessus des courbes calculées pour ΔL petit. Il y a donc une tendance marquée des nouveaux CA à naître au voisinage de formations déjà présentes à la rotation précédente. Ceci est vrai dans les deux phases du cycle undécennal que nous avons étudiées.

L'aire de la fonction F située au-dessus de la fonction P constitue une mesure de la probabilité pour qu'un CA, né à moins de 5° en latitude et en moyenne une rotation après un CA existant, soit « anormalement proche » de ce dernier en longitude, trop pour que leur proximité puisse être due au seul hasard. Cette probabilité est d'environ 0,15, mais ne représente qu'une limite inférieure à la proportion de CA nouveaux associés à des CA anciens à cause des restrictions imposées aux écarts de temps et de latitude.

Nous avons d'autre part étudié l'asymétrie de la fonction F (ΔL, p) pour les deux périodes du cycle : cette asymétrie est très forte au profit des $\Delta L > 0$ (CA nouveau à l'*Est* du CA ancien le plus proche) pour la *phase de croissance* durant laquelle notre échantillon est composé de CA dont la latitude moyenne est 27°. Elle est faible et de sens contraire pour la phase de déclin, où la latitude moyenne des CA de notre échantillon est 12°.

Cette asymétrie tendrait à disparaître si nous avions comparé la longitude du CA nouveau de la rotation n à la longitude acquise par le CA ancien le plus proche dans la même rotation n, sous l'effet de la rotation différentielle. Nous suggérons donc que si les naissances répétées de centres actifs à des longitudes voisines sont dues à l'existence d'une « source » commune sous-jacente, cette source tend à suivre la loi de rotation différentielle de la surface solaire.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) U. BECKER, *Z. Astrophysik*, 37, 1955, p. 47-66.
(2) H. M. LOSH, *Publication Obs. Michigan*, 7, n° 5, 1936.
(3) J. U. I. VITINSKIJ, *Izvest. Glavn. Ast. Obs. Pulkove S. S. S. R.*, 21, n° 4, 1960, p. 96-105.
(4) A. J. A. BEZRUKAVA, *Izvest. Glavn. Ast. Obs. Pulkove S. S. S. R.*, 23, n° 2, 1963, p. 57-65.

(*Observatoire de Paris-Meudon,*
Place Janssen, Meudon, Seine-et-Oise.)

ÉLECTRODYNAMIQUE THÉORIQUE. — *L'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique non relativiste en électrodynamique aléatoire.* Note (*) de MM. **Paul Braffort**, **Maurice Surdin** et **Adolfo Taroni**, présentée par M. Alfred Kastler.

Reprenant et complétant des publications antérieures, on montre qu'un modèle aléatoire conçu naturellement pour compléter l'électrodynamique classique sans divergences de Wheeler et Feynman présente plusieurs propriétés typiques de l'électrodynamique quantique.

1. Dans une Note publiée en 1954 (1), l'un de nous a montré — en collaboration avec C. Tzara — qu'un oscillateur harmonique classique soumis à l'action d'un champ électromagnétique fluctuant possédait une des propriétés caractéristiques de l'oscillateur harmonique quantifié : le « niveau fondamental » (c'est-à-dire une énergie moyenne finie, proportionnelle à la fréquence propre de l'oscillateur).

Récemment, ce résultat a été retrouvé par Marshall, dans le cas particulier d'une distribution de probabilité initiale gaussienne (2). Constatant que notre méthode était, pour ce problème, plus puissante que celle utilisée par Marshall, nous avons repris nos calculs, en recherchant un degré d'approximation plus élevé. En même temps nous nous efforcions d'intégrer davantage l'aspect aléatoire aux exigences de cohérence de l'électrodynamique classique. Dans la présente Note, nous énonçons les résultats ainsi obtenus, en insistant sur les points qui contrastent avec notre travail antérieur.

2. La clé des résultats publiés en (1) et (2), c'est l'existence d'un champ fluctuant dont le spectre énergétique est de la forme

$$K(\omega) = a\omega^3. \tag{1}$$

La justification — proposée par nous dès 1954 [(1), (3)] — mais retrouvée indépendamment par Marshall (3) est complète en ce qui concerne la *forme* du spectre, mais pas en ce qui concerne l'*existence* des fluctuations. Développant une technique indiquée par Kerner (4) dans une discussion des propriétés de « l'absorbeur » au sens de Wheeler et Feynman (5), nous avons pu achever le raisonnement ébauché en (3). Le « champ de zéro » ainsi mis en évidence est de nature purement classique. Mais la comparaison avec l'électrodynamique quantique conduit à poser $a = \hbar/2$.

Dans ce modèle d' « absorbeur fluctuant » l'équation du mouvement s'obtient toujours en écrivant

$$F_{\text{propre}} = F_{\text{appliquée}}, \tag{2}$$

mais on a ici :

$$F_{\text{propre}} = F_{\text{inertie}} + F_{\text{Lorentz-Dirac}} + F_{\text{fluctuante}}. \tag{3}$$

avec

(4) $$\begin{cases} F_{\text{inertie}} = m\ddot{x}, \\ F_{\text{L-D}} = -\dfrac{2e^2}{3c_3}\dddot{x}, \\ F_{\text{fluctuante}} = \text{une fonction aléatoire stationnaire dont le spectre énergétique est donné par (1).} \end{cases}$$

Par analogie avec la mécanique rationnelle, on est conduit à définir un moment et une énergie « électrocinétiques » :

(5) $$\begin{cases} P_{ec} = \displaystyle\int F_{\text{propre}}\,dt = m\dot{x} - \frac{2e^2}{3c^3}\ddot{x} + \int F_{fl}\,dt, \\ E_{ec} = \displaystyle\int \frac{P_{ec}^2}{2m}, \end{cases}$$

$$E_{\text{totale}} = E_{ec} + E_{\text{potentielle}}.$$

3. Si maintenant nous reprenons les calculs d'énergie dans le cas de l'oscillateur harmonique, pour lequel $F_{\text{appliquée}} = -kx$, on a l'équation de mouvement

(6) $$m\ddot{x} + kx - \frac{2e^2}{3c^3}\dddot{x} + F_{fl} = 0.$$

Utilisant la méthode décrite en [1] et compte tenu de la forme du spectre énergétique du champ fluctuant, on obtient

(7) $$\overline{E}_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\overline{kx^2} = \frac{\hbar}{4\pi}\frac{\omega_r^2}{\omega_s}\int_0^\infty \frac{u\,du}{u^3 + (u - q)^2},$$

(8) $$\overline{E}_{ec} = \frac{\overline{P_{ec}^2}}{2m} = \frac{\hbar}{4}\frac{\omega_r^4}{\omega_s^3}\int_0^\infty \frac{du}{u^3 + (u - q)^2}.$$

On a posé

$$\omega_r^2 = \frac{k}{m}, \qquad \omega_s = \frac{3mc^3}{2e^2}, \qquad \frac{\omega_r}{\omega_s} = q, \qquad \frac{\omega}{\omega_s} = u.$$

Les intégrales figurant au second membre de (7) et (8) sont évidemment convergentes.

En supposant ω_r très petit devant ω_s, l'on trouve que

(9) $$\overline{E}_{\text{pot}} \sim \frac{\hbar}{4}\omega_r\left[1 - \frac{1}{\pi}\frac{\omega_r}{\omega_s}\log\frac{\omega_r}{\omega_s}\right],$$

(10) $$\overline{E}_{ec} \sim \frac{\hbar}{4}\omega_r\left[1 - \frac{1}{\pi}\left(\frac{\omega_r}{\omega_s}\right)^3\log\frac{\omega_r}{\omega_s}\right],$$

(11) $$\overline{E}_{\text{tot}} = \overline{E}_{ec} + \overline{E}_{\text{pot}} \sim \frac{\hbar}{2}\omega_r\left[1 - \frac{1}{2\pi}\frac{\omega_r}{\omega_s}\log\frac{\omega_r}{\omega_s}\right].$$

Le premier terme correspond à l'énergie du niveau fondamental de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique et le second correspond à un déplacement du type « Lamb ».

4. Ce résultat appelle les commentaires suivants :

a. Plusieurs auteurs ont utilisé une technique semblable à celle que nous avons présentée ci-dessus (sans pourtant faire appel comme nous au théorème de Wiener-Khintchine). La plupart, obtenant des intégrales divergentes, utilisent la méthode de soustraction de Kramers [(7), (8)] : Énergie réelle = E (électron lié) — E (électron libre). Certains [(9), (10), (11)] négligent $F_{L\text{-}D}$ et obtiennent encore un résultat divergent. Après « cut-off », il leur reste un terme du type « Lamb ». Seuls Sokolov et Tumanov [(12), (13)] obtiennent un résultat identique au nôtre mais sans justification de leur définition de l'énergie « électrocinétique ». Mais tous ces auteurs partent *a priori* d'un champ de zéro quantique. Dans notre cas, champ de zéro fluctuant et définition nouvelle (convergente) de l'énergie sont deux conséquences d'un même modèle électrodynamique : il n'y a ni quantification préalable, ni soustraction [ceci en opposition avec notre premier travail (1)], ni « cut-off ».

b. Par contre, nos équations sont non relativistes. Un calcul relativiste s'impose donc, si l'on veut rechercher la signification exacte du « parallélisme stochastico-quantique » déjà suggéré par de nombreux auteurs [(4), (14)], mais sur lequel nos résultats attirent à nouveau l'attention.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) P. Braffort et C. Tzara, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1779.
(2) T. Marshall, *Proc. Roy. Soc.*, 276 A, 1963, p. 475.
(3) P. Braffort, M. Spighel et C. Tzara, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 157.
(4) T. Marshall, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 61, 1965, p. 427.
(5) J. A. Wheeler et R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.*, 17, 1945, p. 157.
(6) E. H. Kerner, *J. Math. Phys.*, 3, 1962, p. 35.
(7) H. A. Kramers, *Nuovo Cimento*, 2, 1938, p. 1.
(8) H. A. Kramers, *Congrès Solvay*, 1948; *Collected Scientific Papers*, Amsterdam, 1956, p. 845.
(9) E. Adirovitch et M. Podgoretski, *J. Exp. Theor. Phys.* (U. R. S. S.), 25, 1953, p. 407.
(10) H. Feshbach, *IIIrd Symp. App. Math.*, 1948, p. 1.
(11) T. Welton, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1157.
(12) A. A. Sokolov et I. Tumanov (trad. angl.), *Soviet Physics* (J. E. T. P.), 3, 1956, p. 958.
(13) M. Schwartz, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 1595.
(14) R. C. Bourret, *Canad. J. Phys.*, 43, 1965, p. 619.

(*Centre européen de Technologie spatiale,
11, Mijnbouwplein, Delft, Pays-Bas.*)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 15 juillet 1964.)

Note présentée le 29 juin 1964, de M. *Irving Segal*, Interprétation et solution d'équations non linéaires quantifiées :

Page 302, équation (2), *au lieu de*

$$[\dot{\varphi}(x), \dot{\varphi}(x')] = i\mathrm{G}\,\delta(\vec{x} - \vec{x}'),$$

lire

$$[\varphi(x), \dot{\varphi}(x')] = i\delta(\vec{x} - \vec{x}');$$

équation (3), *au lieu de*

$$[[\ddot{\varphi}(x), \dot{\varphi}(x')], \dot{\varphi}(x'')] = 6g\mathrm{G}\,\delta(\vec{x} - \vec{x}')\,\delta(\vec{x} - \vec{x}''),$$

lire

$$[[[\varphi(x), \dot{\varphi}(x')], \dot{\varphi}(x'')], \dot{\varphi}(x''')] = -6\,ig\,\delta(\vec{x} - \vec{x}')\,\delta(\vec{x} - \vec{x}'')\,\delta(\vec{x} - \vec{x}''');$$

équation (4), *au lieu de*

$$[[\ddot{\Phi}(f, t), \dot{\Phi}(g, t)], \dot{\Phi}(h, t)] = 6g\mathrm{G}\int f(\vec{x})\,g(\vec{x})\,h(\vec{x})\,d\vec{x},$$

lire

$$[[[\Phi(f, t), \dot{\Phi}(g, t)], \dot{\Phi}(h, t)], \dot{\Phi}(k, t)] = -6\,ig\int f(\vec{x})\,g(\vec{x})\,h(\vec{x})\,k(\vec{x})\,d\vec{x}.$$

Page 303, 19e ligne, *au lieu de*

$$\Phi(f, t) = -i\left(\frac{\mathrm{G}}{2}\right)\mathrm{X}_{f,t} + \int \varphi(\vec{x}, t)\,f(\vec{x})\,d\vec{x},$$

lire

$$\Phi(f, t) = \frac{i}{2}\mathrm{X}_{f,t} + \frac{1}{2}\int \varphi(\vec{x}, t)\,f(\vec{x})\,d\vec{x}.$$

On doit modifier en conséquence le raisonnement dans le premier paragraphe du n° 3.

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Perfectionnement à la mesure de la vitesse ascensionnelle d'un niveau.* Note (*) de MM. **César Curie** et **Jean-Pierre Villeneuve**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs exposent, dans la présente Note, le principe de fonctionnement d'un dispositif de mesure de la vitesse ascensionnelle d'un plan d'eau dans un réservoir vertical et font apparaître une meilleure qualité des résultats obtenus par rapport à un dispositif utilisé dans le même but.

Dans une Note précédente ([1]) il a été décrit un dispositif transducteur photoélectrique, permettant de mesurer et d'enregistrer directement la vitesse de déplacement d'un plan d'eau dans un réservoir vertical. Les inconvénients dus à l'utilisation d'un flotteur se traduisaient par un important « bruit de fond », perturbant de façon non négligeable le « tracé ». Dans la présente Note est décrit un dispositif similaire, dans lequel le flotteur a été remplacé par une pointe « suiveuse » ([2]) et l'enregistreur est précédé d'un intégrateur d'impulsions et d'un amplificateur.

Ce dispositif comporte (*fig.* 1).

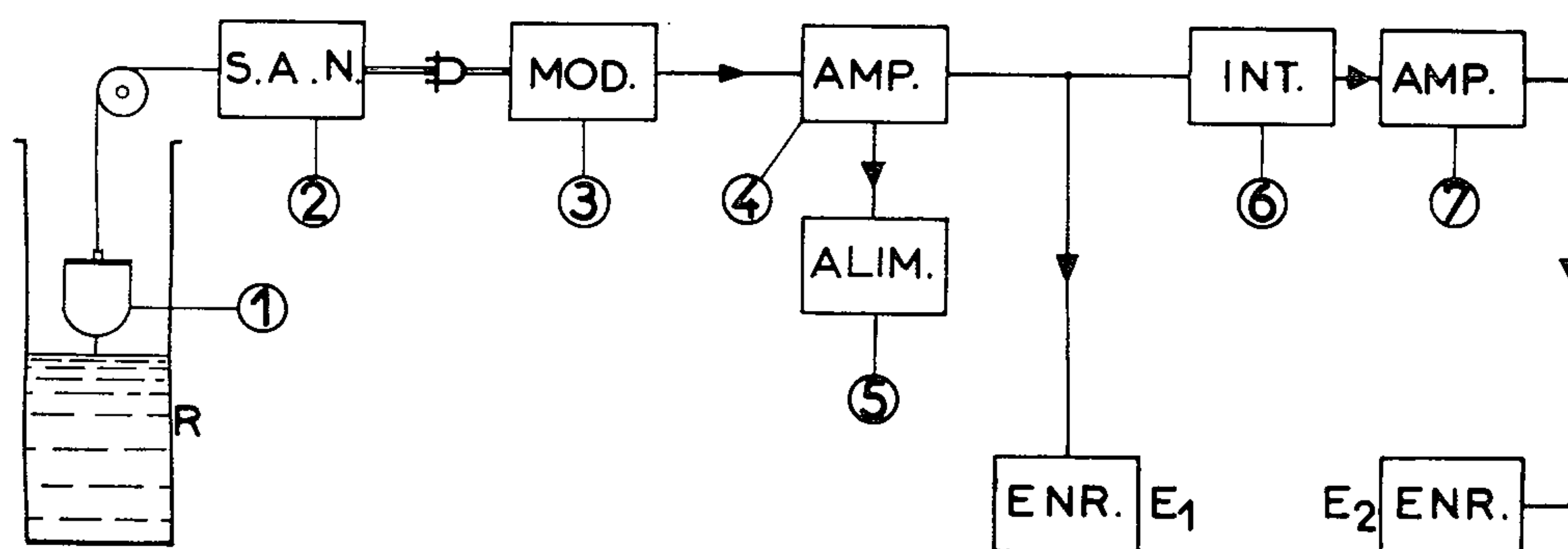


Fig. 1. — R, réservoir vertical d'accumulation; E_1, E_2, enregistreurs.
1, pointe vibrante « suiveuse »; 2, suiveur automatique de niveau; 3, modulateur photoélectrique; 4, amplificateur-metteur en forme; 5, alimentation stabilisée; 6, intégrateur d'impulsions; 7, amplificateur à courant continu.

Les enregistrements obtenus, avec ce nouveau dispositif, montrent les avantages que présente, en particulier, l'intégrateur (6). Celui-ci permet, en effet, d'ajouter un amplificateur (7) sans que le tracé soit perturbé de façon appréciable (*fig.* 2).

En effet, lors de l'étude des écoulements non permanents en milieu poreux, sur modèle réduit de digue, on est amené à étudier l'influence des variations du niveau-amont, sur les débits. Pour mesurer ces débits, variables, on ne possède guère de solution pratique; il est ainsi impossible de mettre le modèle en charge, à l'aval, pour utiliser un moulinet, qui

permettrait d'effectuer la mesure du débit et de la vitesse. La mise en charge entraînerait des perturbations dans les variations réelles du débit, en les amortissant ou les amplifiant.

Il faut, par conséquent, qu'à l'aval du modèle, et pour éviter toute distorsion, le débit soit récupéré dans une cuve verticale, à air libre. La mesure du débit se faisant habituellement en dérivant le volume par rapport au temps :

$$V = Sh; \qquad Q = \frac{dV}{dt};$$

$$Q = h\frac{dS}{dt} + S\frac{dh}{dt};$$

dh/dt, vitesse de montée du plan d'eau dans la cuve de récupération; S, section de la cuve de hauteur h.

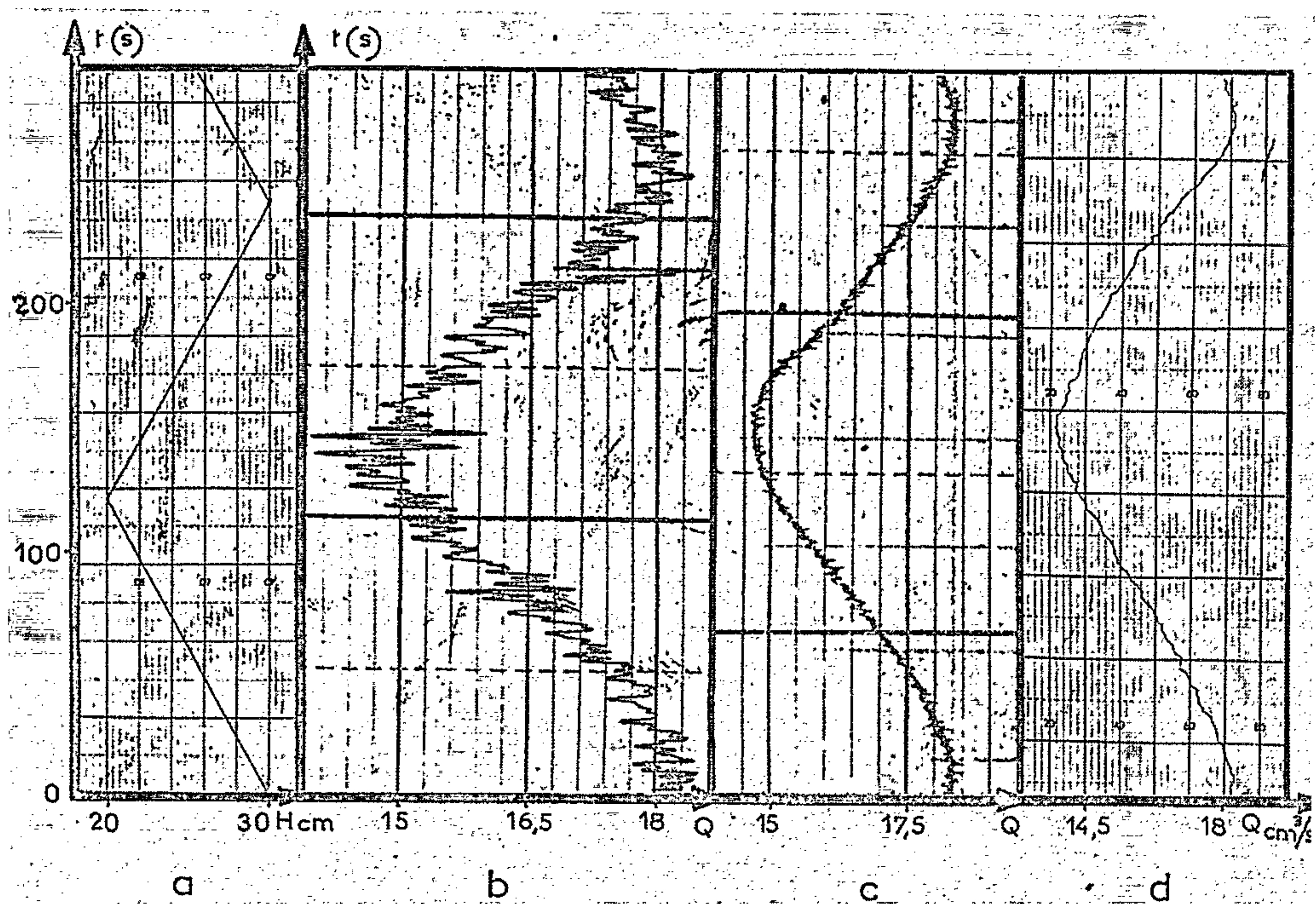


Fig. 2.

a, courbe de l'excitation à l'amont;
b, enregistrement du débit avec flotteur;
c, » » » pointe suiveuse seule;
d, » » » » intégrateur et amplificateur.

Par ailleurs, pour un réservoir à section constante, il suffirait de mesurer la vitesse du plan d'eau pour obtenir les valeurs instantanées du débit.

Dans ce but, on a utilisé un transducteur, décrit dans la Note ([1]) auquel il a été ajouté une pointe « suiveuse », à la place du flotteur, et un intégrateur dans la chaîne de mesure (*fig.* 1).

Les tracés *a* et *b* de la figure 2 montrent, d'une part, la loi du mouvement de la vanne qui commande le modèle, à l'amont, et d'autre part, celle de la vitesse de montée du plan d'eau, dans la cuve (débit) à l'aval, *avec un flotteur*. On remarque très bien les oscillations dues au mouvement propre du flotteur (certainement amplifiées par le fait que cette mesure est l'équivalent d'une dérivation). De plus, ces oscillations deviennent plus importantes lorsque les variations du débit diminuent, de telle sorte que le « bruit de fond » masque le phénomène lui-même.

Par ailleurs, il a été pratiquement impossible d'éliminer complètement les oscillations du flotteur, en raison des forces mises en jeu, c'est-à-dire de celles qui entraînent le flotteur et qui, en fonction de son inertie, provoquent un jaugeage et un déjaugeage, de celui-ci, dans un mouvement oscillant non amorti. Seul le remplacement du flotteur par la pointe « suiveuse » (1) a permis d'éliminer ce « bruit de fond » dont la réduction importante apparaît dans l'enregistrement de la figure 2 *c*. L'enregistrement ainsi obtenu est directement exploitable pour la mesure, alors que celui de la figure 2 *b* ne l'était que difficilement. Enfin, pour obtenir une plus grande sensibilité, et permettre la mesure de plus faibles variations de débit, il a été intercalé un amplificateur (7) entre l'intégrateur d'impulsion (6) et l'enregistreur E_2. On note, sur la figure 2 *d*, que non seulement le gain, $A = 4$, de l'amplificateur (7) n'a pas apporté de perturbation dans le tracé, mais que le passage du signal à travers l'intégrateur, a permis de « moyenniser » le « bruit de fond », dont l'amplitude est devenue négligeable devant celle du phénomène. Il est à noter que l'emploi de l'amplificateur aurait été impossible dans le cas de l'enregistrement de la figure 2 *b*.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) C. Curie et J. Roux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6106.

(2) Limnigraphe à pointe vibrante, Licence L. N. H., Chatou, Fabrication NEYRPIC, Grenoble.

(*E. N. S. E. E. H. T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

OPTIQUE PHYSIQUE. — *Anneaux d'interférence non localisés, observables au voisinage du faisceau émis par un laser à gaz.* Note (*) de MM. **Guy Mas** et **Jean Roig**, présentée par M. Alfred Kastler.

Un système serré d'anneaux borde le faisceau central; il est lui-même bordé par un système large. Il s'agit d'un phénomène classique d'interférences, dû aux réflexions successives sur les deux faces de la lentille plan-concave dont la face sphérique constitue le miroir terminal du laser.

1. Nous avons utilisé un tube hélium-néon, fermé par deux glaces de Brewster et placé entre deux miroirs extérieurs. Les miroirs sont soit deux miroirs concaves confocaux, soit un miroir plan M_1 placé à une distance ε en deçà du centre O d'un miroir concave M_2 (ε est de l'ordre du millimètre). Dans le premier cas, les anneaux sont visibles des deux côtés du tube; dans le deuxième, ils n'apparaissent que du côté de M_2. L'appareil a été réglé pour osciller sur un seul mode. Le deuxième montage donne facilement le mode TEM_{00} [1]. La distribution de l'amplitude lumineuse, sur M_1 et M_2, à une distance r du rayon moyen du faisceau, est donnée par une loi de Gauss : $\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 e^{-r^2/a^2}$,

$$a_2^2 = \frac{\lambda R}{\pi}\sqrt{\frac{R}{\varepsilon}} \quad \text{pour le miroir } M_2; \qquad a_1^2 = \frac{\lambda R}{\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon}{R}} \quad \text{pour le miroir } M_1,$$

R est le rayon du miroir M_2; R = 98 cm.

On remarquera que l'étendue utile du faisceau peut être définie par $(\pi a_1^2)(\pi a_2^2)/R^2$ et est égale à λ^2. Dans nos expériences $a_2 \sim 2$ mm, $a_1 \sim 0{,}1$ mm. La tache éclairée sur M_1 est pratiquement ponctuelle. Le laser donne la raie $\lambda = 6328$ Å, filtrée par un écran Wratten n° 29. Le phénomène d'interférence a été photographié sur la figure 1.

2. *Marche des rayons.* — M_2 est une lentille plan concave d'indice $n = 1{,}457$; la face concave A porte un film dont le pouvoir réflecteur est très voisin de l'unité; l'autre face B est plane; l'épaisseur minimale de M_2 suivant son axe optique est $e = 1$ cm; le premier système d'anneaux est dû aux interférences entre le faisceau 1 qui traverse directement M_2 et le faisceau 2 produit à partir de 1 par les deux réflexions successives sur B et sur A. Le deuxième système est dû aux interférences du faisceau 2 et du faisceau 3 produit à partir de 2 par les réflexions sur B et sur A. L'axe de symétrie de 1 est la perpendiculaire au plan M_1 passant par le centre de courbure O de A, ou plus exactement le réfracté de cette direction, à travers le dioptre plan B. Les anneaux sont généralement décentrés par rapport à cet axe; leur centre commun se trouve sur la perpendiculaire abaissée de O sur le plan B; le réglage consiste à rendre M_1 et B parallèles; on observe alors la figure 1.

La figure 2 représente la marche des rayons; nous avons, sur le schéma, pris $\varepsilon \sim 0$. Le faisceau 1 paraît provenir du point O_1, image de O à travers le dioptre B. Le faisceau 2 paraît provenir du point O_2, image de O au cours des réflexions successives sur B et A. Pour ne pas surcharger le schéma, nous n'avons pas figuré le faisceau 3, qui paraît provenir d'un

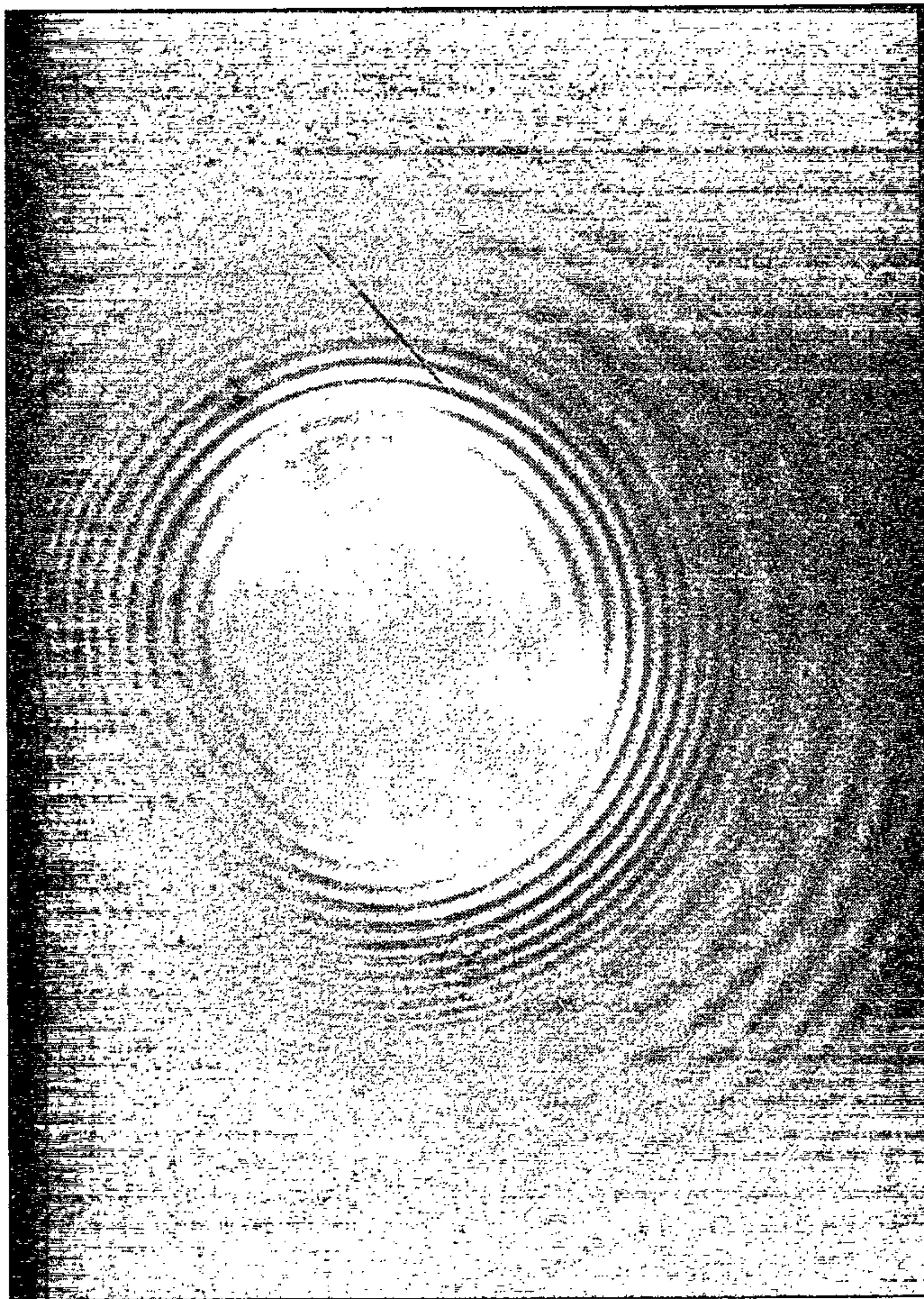


Fig. 1.

point O_3. Des calculs simples donnent, en appelant I_0 le pied de la perpendiculaire abaissée de O sur B :

$$I_0O_1 = 67,1 \text{ cm}; \qquad I_0O_2 = 23,25 \text{ cm}; \qquad I_0O_3 = 14,65 \text{ cm},$$

3. *Domaine d'observation des deux systèmes.* — L'ouverture angulaire des faisceaux est faible, e est petit par rapport aux distances I_0O_p. On peut admettre que la distribution de l'amplitude lumineuse dans le plan B est la même pour les trois faisceaux, à un facteur constant près k,

$$k = \frac{\mathcal{A}_2}{\mathcal{A}_1} = \frac{\mathcal{A}_3}{\mathcal{A}_2} = \frac{n-1}{n+1} = 0,187 \sim \frac{1}{5}.$$

Soit π un plan d'observation, normal en C à OI_0 et situé à une distance $I_0C = L$ grande par rapport à I_0O_1. Un point P de ce plan est défini par $CP = \rho$. Soit Q_p le point du plan B situé sur O_pP; pour le faisceau p, l'amplitude $\mathcal{A}_{P_p}$ est $\mathcal{A}_{Q_p} \times (I_0O_p/L)$ avec une bonne approximation; de plus, $\rho = I_0Q_p \times (L/I_0O_p)$.

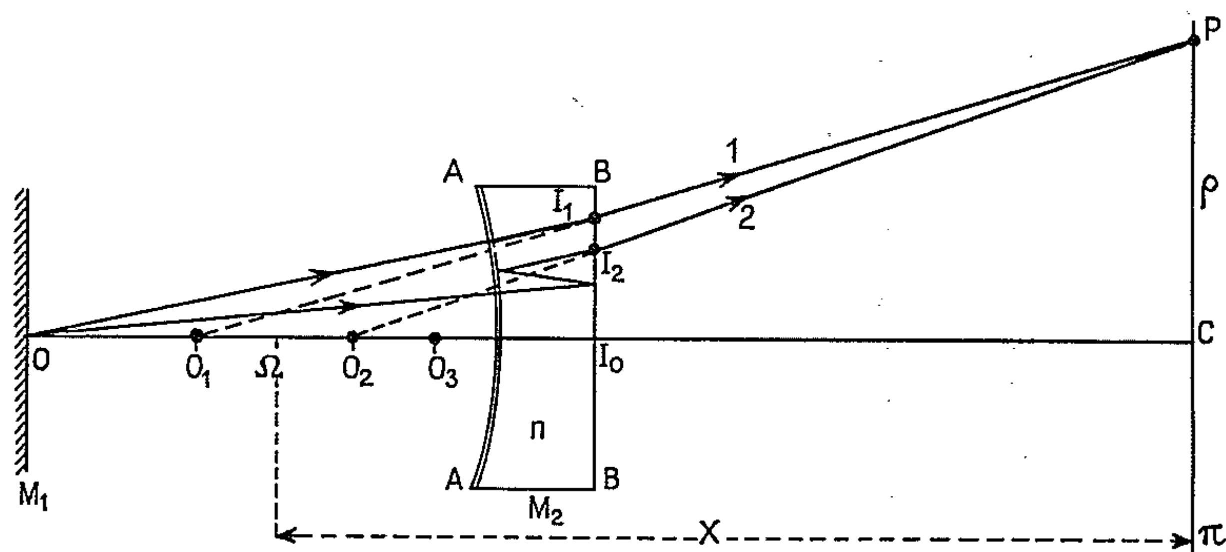


Fig. 2.

Dans π, la répartition en amplitude du faisceau 2 se déduit de celle du faisceau 1 en multipliant les ordonnées par $k\,(I_0O_2/I_0O_1)$ et les rayons ρ_1 par I_0O_1/I_0O_2. On aura une transformation analogue pour passer du faisceau 2 au faisceau 3. On a

$$\frac{I_0O_2}{I_0O_1} \sim \frac{1}{3}, \qquad \frac{I_0O_3}{I_0O_2} \sim \frac{2}{3}.$$

Les amplitudes respectives au point C sont, par suite :

$$\mathcal{A}_{C2} = \mathcal{A}_{C1} \times \frac{1}{15}, \qquad \mathcal{A}_{C3} = \mathcal{A}_{C2} \times \frac{2}{15} \sim \frac{\mathcal{A}_{C1}}{100}.$$

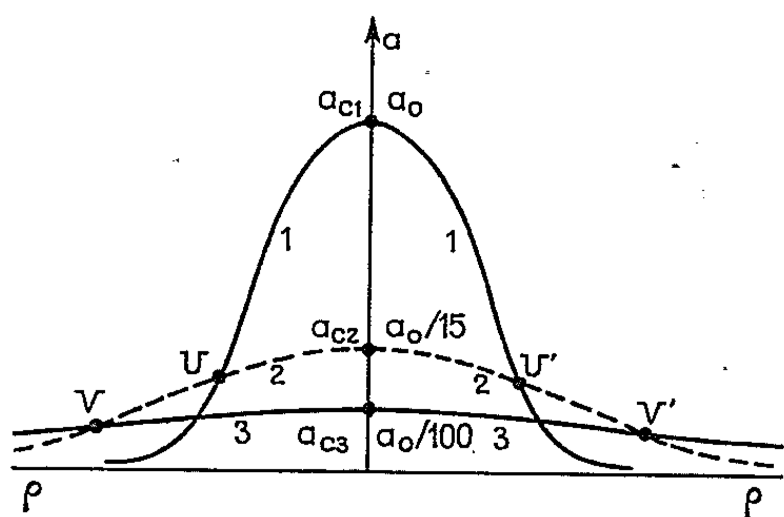


Fig. 3.

La figure 3 représente, sans respecter l'échelle, la distribution des amplitudes dans le plan π; en U et U' les amplitudes de 1 et 2 sont égales et voisines de $\mathcal{A}_{C2}$. Au voisinage de ρ_u, il y aura des anneaux bien contrastés par interférences entre 1 et 2 (3 a alors une amplitude environ sept fois plus faible). En V et V' les faisceaux 2 et 3 ont des amplitudes égales, voisines de $\mathcal{A}_{C3}$; 1 aurait, par suite de sa rapide décroissance exponen-

tielle, une amplitude négligeable; on verra au voisinage de ρ_v des anneaux bien contrastés par interférence entre 2 et 3.

4. *Calcul de la différence de marche en* P *et du rayon des anneaux.* — *Le premier système* est fourni par les sources cohérentes O_1 et O_2. Posons $O_1O_2 = 2l$; soit Ω le milieu de O_1O_2; $\Omega C = X \gg l$; $CP = \rho$. En tenant compte de l'hypothèse $\rho \ll X$, on calcule la différence de marche au point P, entre les rayons 1 et 2 :

$$\delta_p = 2ne + \frac{\rho^2 l}{X^2 - l^2}.$$

En toute rigueur, il faut, de plus, tenir compte des déphasages à la réflexion sur A et sur B. Si η est l'excédent fractionnaire au centre et h un nombre entier, les anneaux brillants sont donnés par

$$\rho_h^2 = (h + \eta)\frac{\lambda}{l}(X^2 - l^2).$$

Le diagramme, « ρ^2 fonction de h » est une droite, dont la pente permet de calculer

$$\Delta\rho^2 = \rho_{h+1}^2 - \rho_h^2 = \frac{\lambda}{l}(X^2 - l^2).$$

Les mesures ont porté sur les anneaux de $h = 2$ à $h = 7$:

$X = 2\,000$ mm; $2l = 438,5$ mm; $\Delta\rho^2_{\text{calculé}} = 11,42$ mm²; $\Delta\rho^2_{\text{mesuré}} = 11,50$ mm² $\pm$ 0,2.

Pour *le deuxième système*, dans le même plan π, les mesures ont porté de $h = 5$ à $h = 10$:

$X' = 1740$ mm; $2l' = 85,8$ mm; $\Delta\rho^2_{\text{calculé}} = 44,61$ mm²; $\Delta\rho^2_{\text{mesuré}} = 44,9 \pm 1$ mm².

Enfin les deux droites, tracées sur le même diagramme, pour les deux systèmes concourent sur l'axe des abscisses, au point $\eta = \eta' = 0,45 \pm 0,02$.

La différence de marche au centre C correspond, dans le système 1-2, à la double traversée de e, et dans le système 2-3 également à la double traversée de e; on doit donc avoir en C le même excédent fractionnaire. Si maintenant on observe à travers la lame à faces parallèles M_1, les images successives de O sont séparées par des distances de l'ordre du centimètre, le rayon du premier anneau serait beaucoup plus grand que l'ouverture angulaire du faisceau. On ne verra donc pas les anneaux.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) G. D. Boyd et J. P. Gordon, *Bell Syst. Techn. J.*, 40, 1961, p. 489; G. D. Boyd et H. Kogelnik, *Ibid.*, 41, 1962, p. 1347.

(*Laboratoire d'Optique physique, Faculté des Sciences, Chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Bombardement de monocristaux de cuivre avec des ions oxygène d'énergie moyenne* (10 keV). Note (*) de M[lle] **Madeleine Meyer**, MM. **Pierre Haymann** et **Jean-Jacques Trillat**, Membre de l'Académie.

Des faces (100) de monocristaux de cuivre ont été bombardées avec des ions oxygène de 10 keV. Les résultats obtenus sont les suivants : L'orientation de l'oxyde cuivreux sur le cuivre se modifie suivant le mode de formation de l'oxyde (bombardement ou chauffage dans l'oxygène). Le degré d'orientation de Cu_2O varie avec l'angle entre le faisceau ionique et le plan (100). La meilleure orientation correspond à un angle d'incidence de 45°, ce qui prouve l'influence du processus de canalisation.

L'action de l'oxygène sur une cible monocristalline de cuivre est complexe. En plus de leur action mécanique qui se manifeste par le phénomène de pulvérisation, les ions réagissent chimiquement avec la cible pour former un oxyde. Nous avons précédemment (1) étudié les modifications apportées par le bombardement à la germination et à la croissance

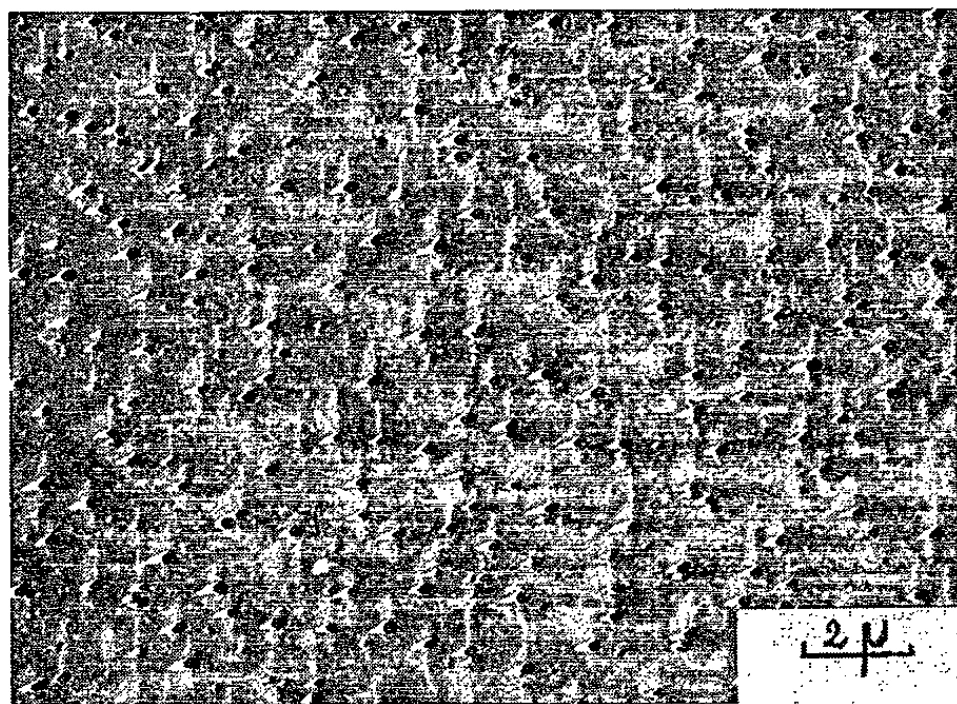


Fig. 1. — Micrographie électronique d'une surface d'oxyde présentant un faciès d'attaque sélective. Durée du bombardement : 60 mn.

de l'oxyde cuivreux sur des faces (110) de monocristaux de cuivre. Cette étude a été poursuivie en bombardant, à l'aide d'ions oxygène d'énergie moyenne (10 keV), des faces (100) de monocristaux de cuivre. Le faisceau d'ions a une densité d'environ 0,2 $\mu A/cm^2.s$. Les échantillons sont amenés à la température de l'expérience (350°) sous une pression résiduelle de 10^{-5} torr. L'oxyde ainsi obtenu est étudié en diffraction à haute résolution. L'examen d'empreintes de la surface ombrées au carbone-platine nous renseigne sur la structure superficielle après bombardement.

Résultats. — Les caractéristiques de l'oxyde obtenu sous bombardement sont très reproductibles. La surface de l'oxyde présente un aspect de

corrosion dû à l'attaque ionique (*fig.* 1). Les couches d'oxyde obtenues par bombardement ont une structure qui dépend beaucoup moins de l'état de surface que celle des couches obtenues par chauffage sous pression réduite d'oxygène.

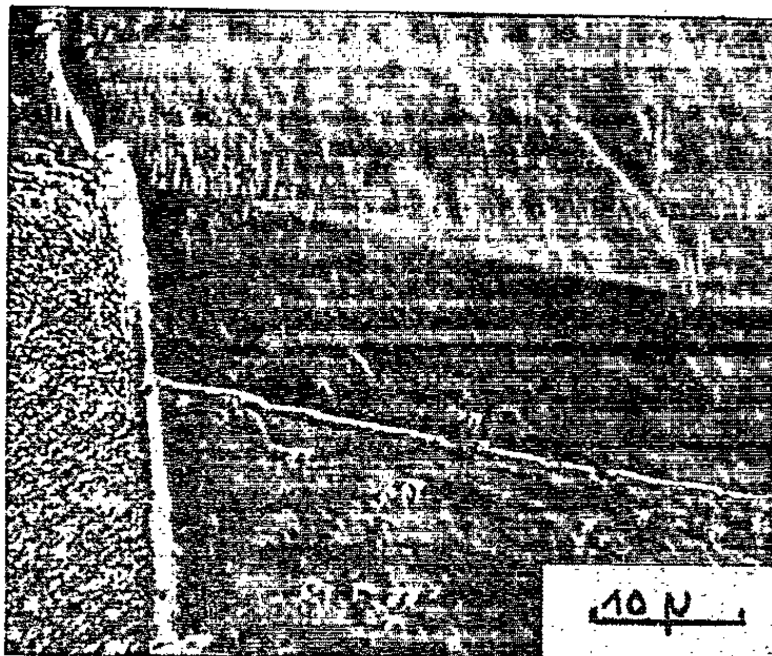


Fig. 2. — Micrographie optique d'une couche d'oxyde contenant un joint de grain et une macle.

Néanmoins les imperfections du cristal de cuivre influencent fortement le degré de perfection de l'oxyde obtenu sous bombardement ionique. C'est ainsi que les macles du cuivre se retrouvent dans l'oxyde (*fig.* 2).

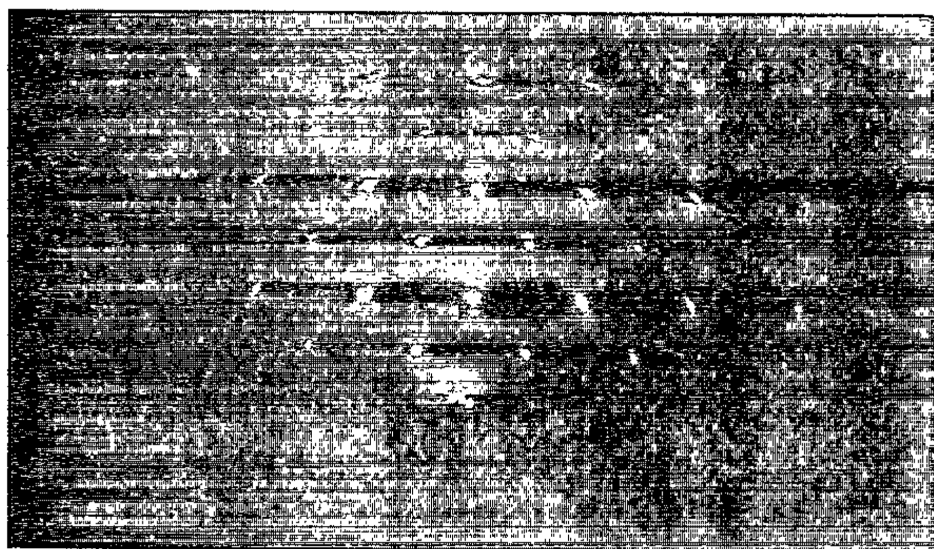


Fig. 3. — Diagramme de diffraction de Cu_2O obtenu après un bombardement de 240 mn sous une incidence de 45°.

On constate de la même façon une différence dans le mode de formation de l'oxyde en effectuant un bombardement ionique ou en chauffant l'échantillon dans l'oxygène.

Quand l'oxydation est due au bombardement ionique, les réseaux du cuivre et de l'oxyde sont parallèles suivant la relation (100)Cu_2O//(100) Cu. Ceci est vérifié à l'aide de la diffraction électronique. La figure 3 correspond au diagramme de diffraction du plan (001) de l'oxyde; la direction [100] de son réseau réciproque est perpendiculaire à la surface de

l'échantillon donc parallèle à la direction [100] du réseau réciproque du cuivre.

Une autre orientation accompagne souvent celle-ci, elle correspond à la relation (111) Cu_2O//(100)Cu. Cette orientation est la plus fréquente

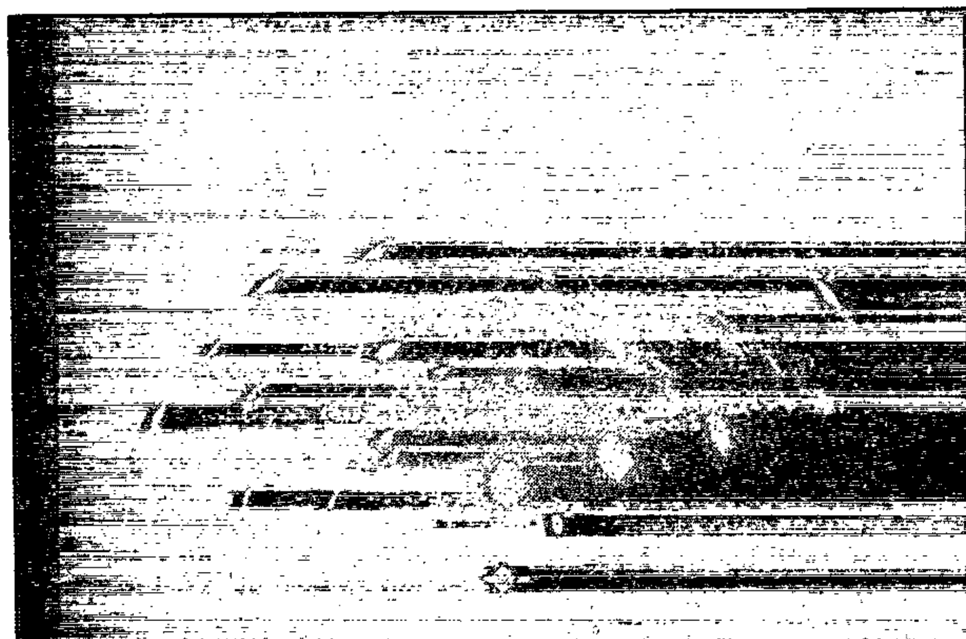


Fig. 4. — Diagramme de diffraction électronique de l'oxyde obtenu après un chauffage de 60 mn sous une pression d'oxygène de 2.10^{-3} torr.

quand l'oxyde est formé par chauffage sous pression réduite d'oxygène (*fig.* 4). Le diagramme de diffraction dans ce dernier cas montre que la direction [111] est perpendiculaire à la surface du cristal.

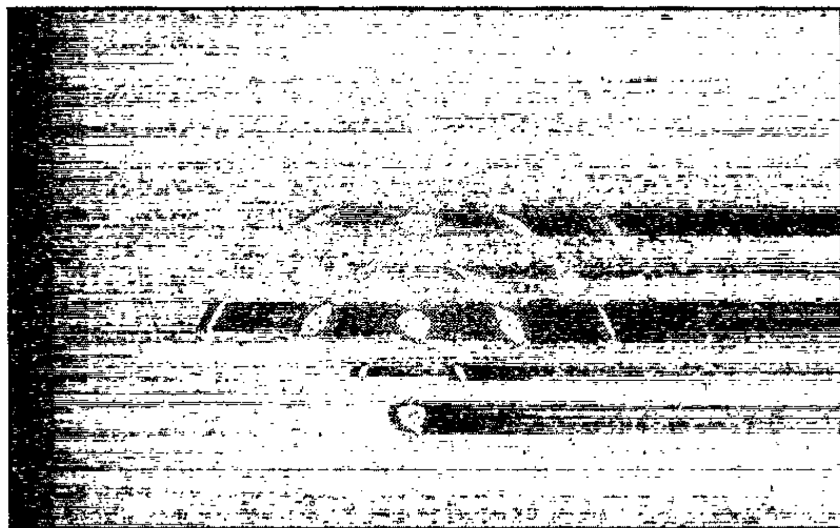


Fig. 5. — Diagramme de diffraction de Cu_2O obtenu après un bombardement de 170 mn sous une incidence normale.

Suivant l'angle du faisceau ionique avec le plan (100), le degré d'orientation de Cu_2O varie comme le montrent les figures 3 et 5 qui correspondent respectivement à une incidence de 45° et à une incidence normale. Pendant ces deux expériences, les deux échantillons ont reçu la même quantité d'ions; la finesse des taches de diffraction montre que le degré d'orientation est le plus élevé pour une incidence de 45°. Dans ce cas, le faisceau d'ions est parallèle à une direction [110] du cristal; l'hypothèse la plus vraisemblable est l'intervention du processus de canalisation qui modifie les conditions de pénétration de l'oxygène et donc la formation de l'oxyde.

Nous avons cherché à mesurer les variations d'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps de bombardement. Nous avons constaté une variation de l'épaisseur quand la durée du bombardement variait de 40 à 240 mn avec un angle d'incidence de 45°. Toutefois, la difficulté des mesures d'épaisseur due à l'impossibilité d'arracher les couches d'oxyde, ne permet pas de fournir des valeurs numériques suffisamment précises pour être utilisables.

Dans les conditions de l'expérience, si l'on suppose que la pénétration des ions est le seul facteur régissant la croissance de l'oxyde, on peut

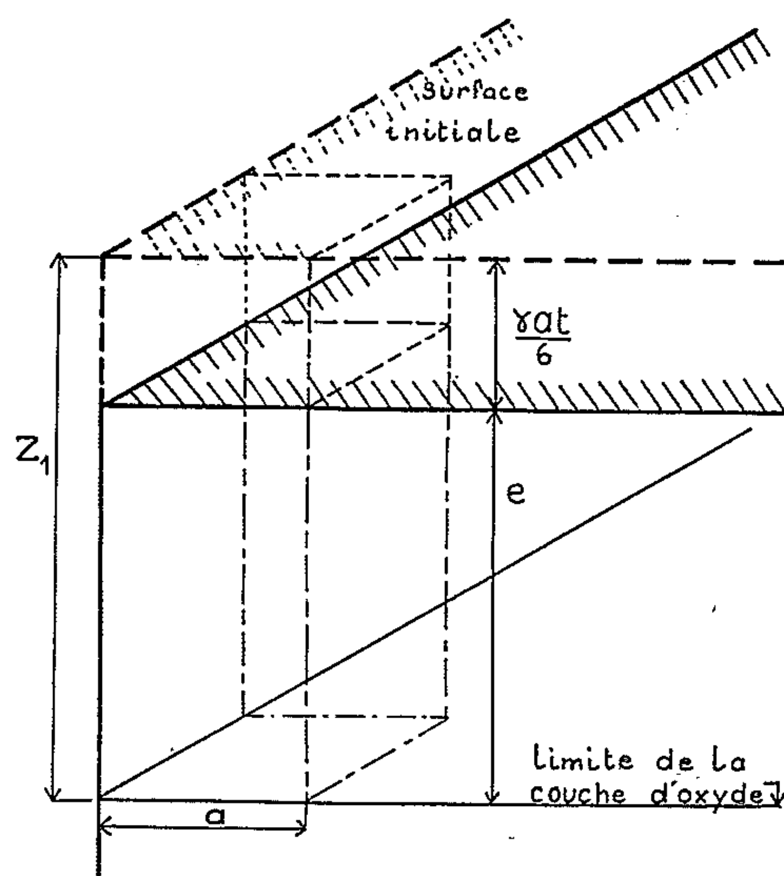


Fig. 6.

montrer que l'épaisseur d'oxyde ne dépend pas de la durée du bombardement : il s'établit alors un équilibre entre la pulvérisation et la pénétration des ions. L'épaisseur de l'oxyde ne varie que si l'on fait intervenir un processus de diffusion.

Pour calculer l'épaisseur d'oxyde formé après un temps de bombardement *t*, nous avons déterminé la répartition de l'oxygène dans un parallélépipède de hauteur z_1 dont la base est un carré de côté *a* (*fig.* 6) :

— z_1 est l'abscisse de la limite de la couche d'oxyde mesurée à partir de la surface initiale de l'échantillon;

— *a* est le paramètre de la maille d'oxyde;

— γ est le rendement de pulvérisation de l'oxyde. La maille d'oxyde contenant six atomes;

— $\delta\gamma a/6$ est la vitesse de décapage de l'oxyde;

— *e*, épaisseur de la couche d'oxyde est donnée par

$$e = z_1 - \frac{\delta\gamma a t}{6};$$

— δ est la densité du faisceau ionique : ion/maille/s;

— $P(z)$ est la probabilité pour qu'un ion oxygène soit localisé à une profondeur z dans le cristal.

Différents auteurs [(2), (3)] ont montré que la répartition des ions dans des monocristaux dépendait de l'orientation du faisceau d'ions incidents par rapport aux directions cristallographiques de la cible. On introduit alors :

— z_0 : limite de pénétration des ions non canalisés;

— z_m : maximum de pénétration des ions canalisés.

Pour simplifier les calculs, on ne tiendra pas compte des variations de la probabilité $P(z)$ dans chacun de ces domaines; cette hypothèse permet de poser les deux équations suivantes :

$$P(z) = A \quad \text{quand} \quad 0 < z < z_0,$$
$$P(z) = B \quad \text{quand} \quad z_0 < z < z_m,$$

A et B étant deux constantes dont le rapport dépend de l'angle d'incidence.

Soit x le nombre d'ions dont la pénétration est inférieure à z_0, on a

$$Az_0 = x, \qquad B(z_m - z_0) = 1 - x.$$

La maille limitée par les abscisses z_1 et $(z_1 - a)$ correspondra à une maille d'oxyde si elle contient deux atomes d'oxygène suivant l'expression

$$\delta\left[\int_{z_1}^{z_1-a} P(z)\,dz + \int_{z_1-\frac{\delta\gamma a}{6}}^{z_1-a-\frac{\delta\gamma a}{6}} P(z)\,dz + \ldots + \int_{z_1-\frac{\delta\gamma at}{6}}^{z_1-a-\frac{\delta\gamma at}{6}} P(z)\,dz\right] = 2.$$

Puisque $P(z)$ a seulement deux valeurs A et B, on a

$$\delta a\left[P(z_1) + P\left(z_1 - \frac{\delta\gamma a}{6}\right) + \ldots + P\left(z_1 - \frac{\delta\gamma at}{6}\right)\right] = 2.$$

Le temps de bombardement minimal réalisé expérimentalement est de 2 400 s. La valeur du rendement de pulvérisation γ est au minimum égale à 2. L'épaisseur d'oxyde décapé est donc toujours supérieure à 3 200 Å.

Cette valeur est de l'ordre de grandeur de la pénétration maximale des ions; z_1 est donc plus grand que z_m. Il existe alors deux possibilités :

$$z_0 < z_1 - \frac{\delta\gamma at}{6} < z_m \qquad \text{ou} \qquad 0 < z_1 - \frac{\delta\gamma at}{6} < z_0.$$

Si $z_0 < e < z_m$:

$$a\,\delta B\left[\frac{z_m - e}{\frac{\gamma a}{6}}\right] = 2;$$

$$\boxed{e = z_m - \frac{2\gamma}{6\delta}\left[\frac{z_m - z_0}{1 - x}\right];}$$

dans le second cas, $o < e < z_0$:

$$\delta a \left[B \left(\frac{z_m - z_0}{\frac{\gamma a}{6}} \right) + A \left(\frac{z_0 - e}{\frac{\gamma a}{6}} \right) \right] = 2;$$

$$\boxed{e = \left[1 - \frac{2\gamma}{6\delta} \right] \frac{z_0}{x}}$$

Ces deux expressions montrent que l'épaisseur e de l'oxyde ne dépend pas du temps de bombardement t et qu'elle varie avec la pénétration des ions et, par suite avec la direction du faisceau ionique.

Remarque. — Pour déterminer les énergies d'activation de diffusion de l'oxygène et les conditions de cristallisation de l'oxyde, il serait intéressant de réaliser des bombardements à différentes températures; par ailleurs, les bombardements à température ordinaire seront très instructifs puisque dans ces conditions la diffusion de l'oxygène peut être considérée comme faible. C'est ce que nous nous proposons de faire prochainement.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) M. Meyer et P. Haymann, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4690.

(2) G. R. Piercy, F. Brown, J. A. Davies et M. Mc Cargo, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 399.

(3) H. Lutz et R. Sizmann, *Phys. Lett.*, 5, 1963, p. 113.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Nouvelle détermination du potentiel d'ionisation du spectre d'arc du thulium.* Note (*) de MM. **Pierre Camus** et **Jean Blaise**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'étude de l'effet Zeeman a permis d'identifier les trois niveaux profonds de $4f^{13}6s8s$. On en déduit que le potentiel d'ionisation de Tm I est : 6,22 ± 0,02 V. Un certain nombre de niveaux sont ajoutés aux listes précédemment publiées.

1. L'étude de la structure hyperfine de ^{169}Tm avait permis à J. Blaise et R. Vetter [1], d'identifier les trois niveaux les plus profonds de la configuration $4f^{13}6s7s$. Croyant avoir également identifié les trois niveaux les plus profonds de $4f^{13}6s8s$, ils avaient conclu que le potentiel d'ionisation était

$$V_i = 5,81 \pm 0,02\,V.$$

L'étude en cours [2] de l'effet Zeeman avait déjà montré que l'identification des niveaux de $4f^{13}6s8s$ était erronée (tableau I).

TABLEAU I.

T (K).	Désignation ancienne.	Désignation nouvelle. J.	Désignation nouvelle. g.	Configuration probable.
39089,5........	$4f^{13}6s8s$ $^4F^0_{9/2}$	11/2	1,09	$4f^{12}5d6s6p$
39244,5........	$4f^{13}6s8s$ $^4F^0_{7/2}$	9/2	1,03	$4f^{12}4d6s6p$
39277,0........	$4f^{13}6s8s$ $^4F^0_{5/2}$	7/2	1,18	$4f^{12}5d6s6p$

Parmi les niveaux trouvés récemment, nous avons pu identifier les trois niveaux les plus profonds de $4f^{13}6s8s$ vers 41 000 K, au lieu de 39 000 K (tableau II), ce qui entraîne une réévaluation du potentiel d'ionisation de Tm I.

TABLEAU II.

T (K).	J.	g.	Notation en couplage LS.
32217,1....................	9/2	1,333	$4f^{13}6s7s$ $^4F^0_{9/2}$
32359,3....................	7/2	1,195	$4f^{13}6s7s$ $^4F^0_{7/2}$
32479,3....................	5/2	0,89	$4f^{13}6s7s$ $^4F^0_{5/2}$
40989,7....................	3/2	0,40	$4f^{13}6s7s$ $^4F^0_{3/2}$
41074,3....................	5/2	0,99	$4f^{13}6s7s$ $^2F^0_{5/2}$
41078,5....................	9/2	1,33	$4f^{13}6s8s$ $^4F^0_{9/2}$
41189,1....................	7/2	1,19	$4f^{13}6s8s$ $^4F^0_{7/2}$
41211,9....................	7/2	1,18	$4f^{13}6s7s$ $^2F^0_{7/2}$
41325,8....................	5/2	0,90	$4f^{13}6s8s$ $^4F^0_{5/2}$

Pour calculer le potentiel d'ionisation à partir de la série formée par $4f^{13}6s^2\ {}^2F^0_{7/2}$ et les centres de gravité des niveaux ${}^4F^0_{9/2}$ et ${}^4F^0_{7/2}$ de $4f^{13}6s7s$ (32 280,3 K) et de $4f^{13}6s8s$ (41 127,7 K), série qui a pour limite le niveau fondamental $4f^{13}6s\ {}^3F^0_4$ de Tm II, nous avons fait diverses hypothèses sur la variation du défaut quantique $\Delta n\,(8s,\,7s)$ tel que

$$n^*(8s) = n^*(7s) + 1 - \Delta n\,(8s,\,7s).$$

Le tableau III donne les valeurs correspondantes de $\Delta n\,(7s,\,6s)$, de la limite de la série et du potentiel d'ionisation.

TABLEAU III.

$\Delta n\,(8s,\,7s)$	0,00	−0,01	−0,02	−0,05
$n^*(6s)$	1,4781	1,4793	1,4805	1,4839
$n^*(7s)$	2,4728	2,4784	2,4840	2,5003
$n^*(8s)$	3,4728	3,4884	3,5040	3,5503
$\Delta n\,(7s,\,6s)$	+0,0053	+0,0009	−0,0035	−0,0164
Limite de la série (K) (kaysers)	50 226,8	50 145,4	50 065,5	49 833,6
Potentiel d'ionisation (V)	6,23	6,22	6,21	6,18

Comme il est peu vraisemblable que la variation du défaut quantique entre les configurations 7s et 8s puissent dépasser 0,02, nous admettrons que le potentiel d'ionisation est de

$$6,22 \pm 0,02 \text{ V}.$$

Cette valeur est en bon accord avec la valeur prévue par J. Sugar et J. Reader (3) : 6,18 V.

2. *Classification du spectre d'arc du thulium.* — L'étude théorique des configurations $4f^{13}6s6p + 4f^{12}5d6s^2$ nous a permis de trouver un certain nombre de niveaux de $4f^{12}5d6s^2$ et d'interpréter 66 niveaux pairs avec un écart quadratique moyen de 107 K.

Nous avons également trouvé des niveaux impairs et constaté certaines erreurs dans la précédente publication (2). Nous indiquons dans les tableaux suivants les modifications apportées à ces listes.

TABLEAU IV.

Tm I : *niveaux impairs.*

T (K).	J.	g.	Observations.
21 426,9	9/2	–	
22 419,7	9/2	–	
22 468,0	11/2	–	
22 559,5	11/2	–	
24 701,1	9/2	–	
26 357,6	13/2	–	
26 734,5	13/2	–	
29 308,6	9/2	–	
33 221,6	7/2	–	A supprimer
38 861,8	5/2	1,59	
39 419,8	3/2	0,916	
39 602,8	3/2	1,30	

TABLEAU V.

Tm I : *niveaux pairs.*

T (K).	J.	g.	Observations.
15 587,8	11/2	1,255	$4f^{12}5d6s^2$
17 454,7	13/2	1,154	$4f^{12}5d6s^2$
18 885,9	15/2	–	$4f^{12}5d6s^2$
19 466,6	13/2	–	$4f^{12}5d6s^2$
21 120,8	7/2	1,187	–
28 023,9	9/2	1,150	$4f^{13}6s6p$
29 571,4	5/2	0,89	$4f^{12}5d6s^2$
30 587,7	3/2	1,085	$4f^{12}5d6s^2$
31 440,6	9/2	1,13	$4f^{12}5d6s^2$
39 560,5	7/2	0,895	$4f^{12}5d6s^2$

TABLEAU VI.

Tm II : *niveaux pairs.*

T (K).	J.	g.	Observations.
26 188,4	5	1,20	Supprimer*
26 193,3	3	1,365 ou 0,705	
31 726,4	5	1,055	Supprimer*
34 157,7	5	1,060	
34 984,9	1	0,887	

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) R. VETTER, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1963; J. BLAISE et R. VETTER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 630.

(2) J. BLAISE et P. CAMUS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4693.

(3) J. SUGAR et J. READER, *Zeeman Centennial Conférence*, Amsterdam, septembre 1965.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur une nouvelle méthode de détermination des complexations intermoléculaires à partir du spectre hertzien d'absorption dipolaire.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Damblin** et **Eugène Constant**, présentée par M. Louis de Broglie.

A partir du spectre hertzien d'absorption dipolaire de solutions ternaires d'acétone, de chloroforme et de tétrachlorure de carbone, nous avons pu mettre en évidence une complexation intermoléculaire. Nous donnons les constantes d'équilibre et le moment dipolaire du complexe.

Il est bien connu que l'autoassociation ou la complexation d'une substance polaire se traduit par une modification de sa polarisation statique. A partir de ce phénomène, il est possible d'obtenir des renseignements précieux sur les associations (1). Depuis une dizaine d'années, l'étude du spectre hertzien d'absorption dipolaire de substances autoassociées a été entreprise.

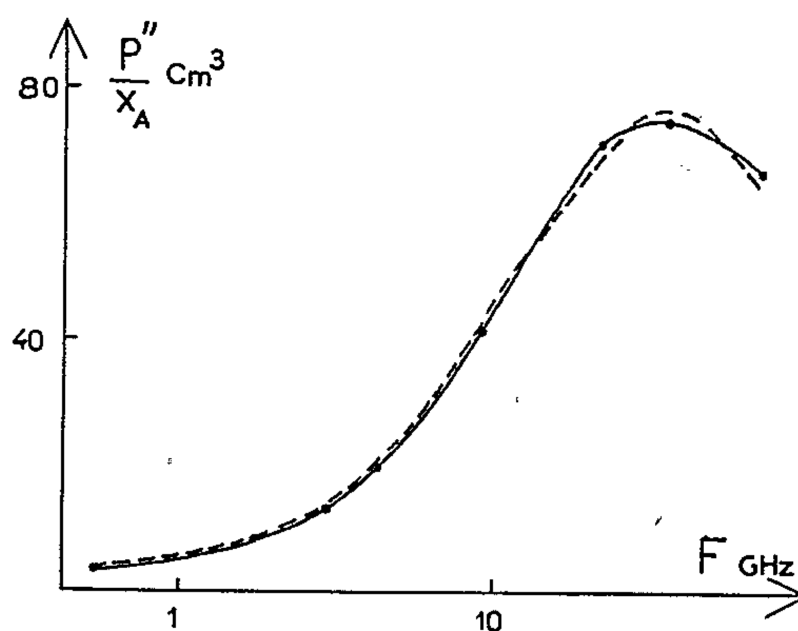


Fig. 1. — Mélange acétone-chlorobenzène-CCl_4 (+ 25°C).
——— courbe expérimentale; ------- courbe calculée.

On a montré que l'association modifiait également le temps de relaxation de la molécule. De nombreux travaux ont permis de préciser de façon qualitative ce dernier effet [(2), (3)].

On pourrait penser mettre en évidence de la même manière la complexation intermoléculaire, en observant les modifications de temps de relaxation qui en résultent. Malheureusement, lorsque les deux substances étudiées A et B sont polaires (ce qui est pratiquement toujours le cas lors d'une complexation), l'interprétation du spectre hertzien obtenu est très difficile. En effet, en solutions binaires, les interactions moléculaires sont fortes et l'on peut se demander si les théories de Debye et Onsager demeurent valables. Néanmoins, en opérant en solvant mixte, il est possible de travailler à grande dilution, et les formules classiques redeviennent utilisables.

Nous montrons ici qu'il est possible d'observer qualitativement et même quantitativement le complexe acétone-chloroforme à partir du tracé du spectre hertzien (1 MHz à 70 GHz) d'un mélange ternaire acétone, chloroforme et tétrachlorure de carbone (CCl_4).

Pour bien mettre en évidence l'influence de la complexation sur le spectre hertzien, nous avons tout d'abord étudié un mélange ternaire dont les constituants A et B ne s'associent pas. La figure 1 donne les résultats obtenus pour un mélange équimolaire d'acétone (A) et de chlorobenzène (B) ($x_A = x_B = 0,1$) en solution dans le CCl_4 à 25°C. Nous rappelons que P″ est donné à partir de $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ par la relation [(4)].

$$(1) \qquad P'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2} \, \frac{(\varepsilon_0 + 2)(2\varepsilon_0 + n^2)}{\varepsilon_0 (n^2 + 2)} V,$$

où V est le volume molaire de la solution ternaire.

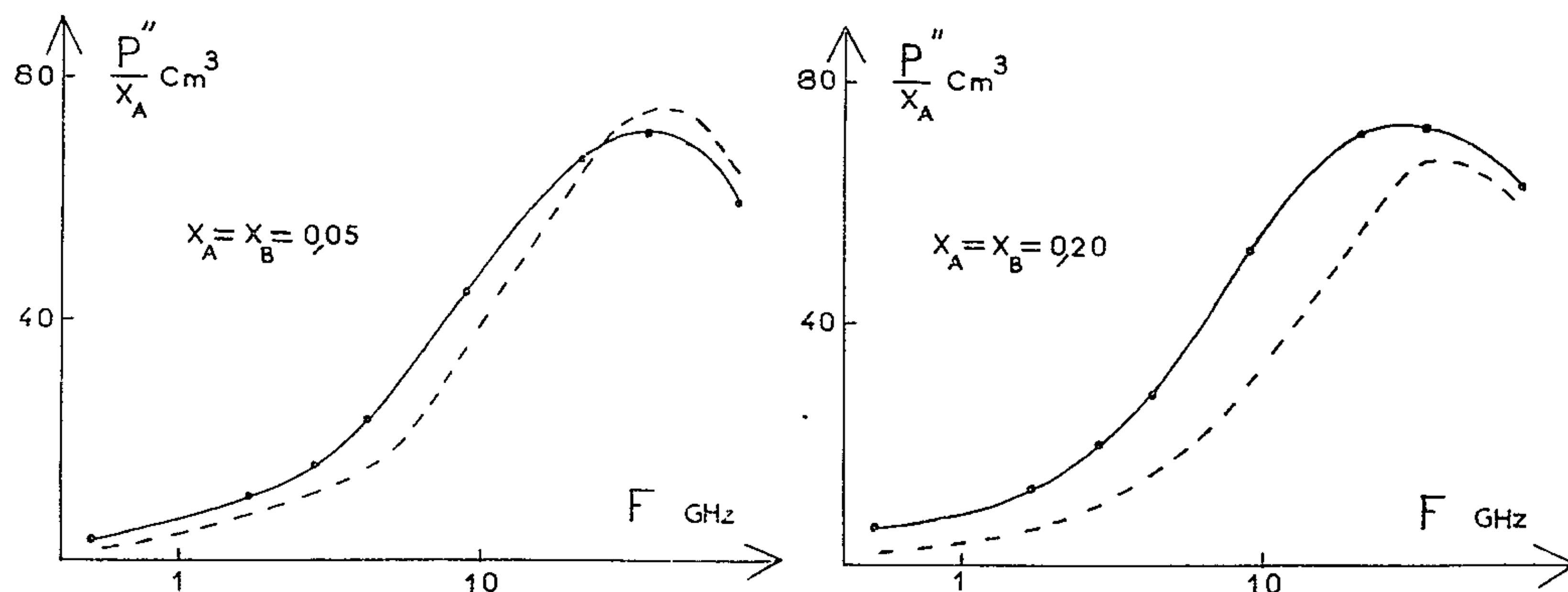


Fig. 2. — Mélange acétone-chloroforme-CCl_4 (+ 25°C).
———— courbe expérimentale; - - - - - courbe calculée.

En absence de complexation, le CCl_4 étant non polaire et les domaines de relaxation des substances A et B étant de type Debye, P″ doit pouvoir également se calculer à partir de la relation

$$(2) \qquad P'' = x_A P_A \frac{\omega\tau_A}{1 - \omega^2\tau_A^2} + x_B P_B \frac{\omega\tau_B}{1 + \omega^2\tau_B^2},$$

où τ_A, τ_B et P_A, P_B sont les temps de relaxation moléculaires et les polarisations d'orientation de A et B, déterminée en solutions binaires (CCl_4 + A ou CCl_4 + B) pour des fractions molaires x_A et x_B identiques à celles de la solution ternaire.

On constate effectivement (*fig.* 1) qu'à la précision des mesures il n'y a aucune différence entre la courbe expérimentale [relation (1)] et la courbe calculée [relation (2)].

Par contre, il n'en est pas de même dans le cas d'un mélange acétone (A)-chloroforme (B)-CCl_4 (*fig.* 2). Il y a un écart systématique entre les courbes

expérimentales et les courbes calculées. Cet écart, surtout notable aux fréquences les plus basses, augmente avec la fraction molaire des solutés et semble pouvoir s'interpréter par la formation d'un complexe.

A la suite de nombreux auteurs [(5), (6)], on peut admettre un équilibre de la forme



$$\text{Acétone} + \text{Chloroforme} \overset{K}{\rightleftharpoons} \text{Complexe.}$$

La relation (2) n'est alors plus valable et doit être remplacée par

$$(3) \qquad P'' = x_A(1-\alpha)P_A\frac{\omega\tau_A}{1+\omega^2\tau_A^2} + x_B(1-\alpha)P_B\frac{\omega\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2} + \alpha P_c x_A\frac{\omega\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2},$$

où α est le pourcentage de molécules de A (ou de B) complexée, τ_c et P_c le temps de relaxation moléculaire et la polarisation d'orientation du complexe.

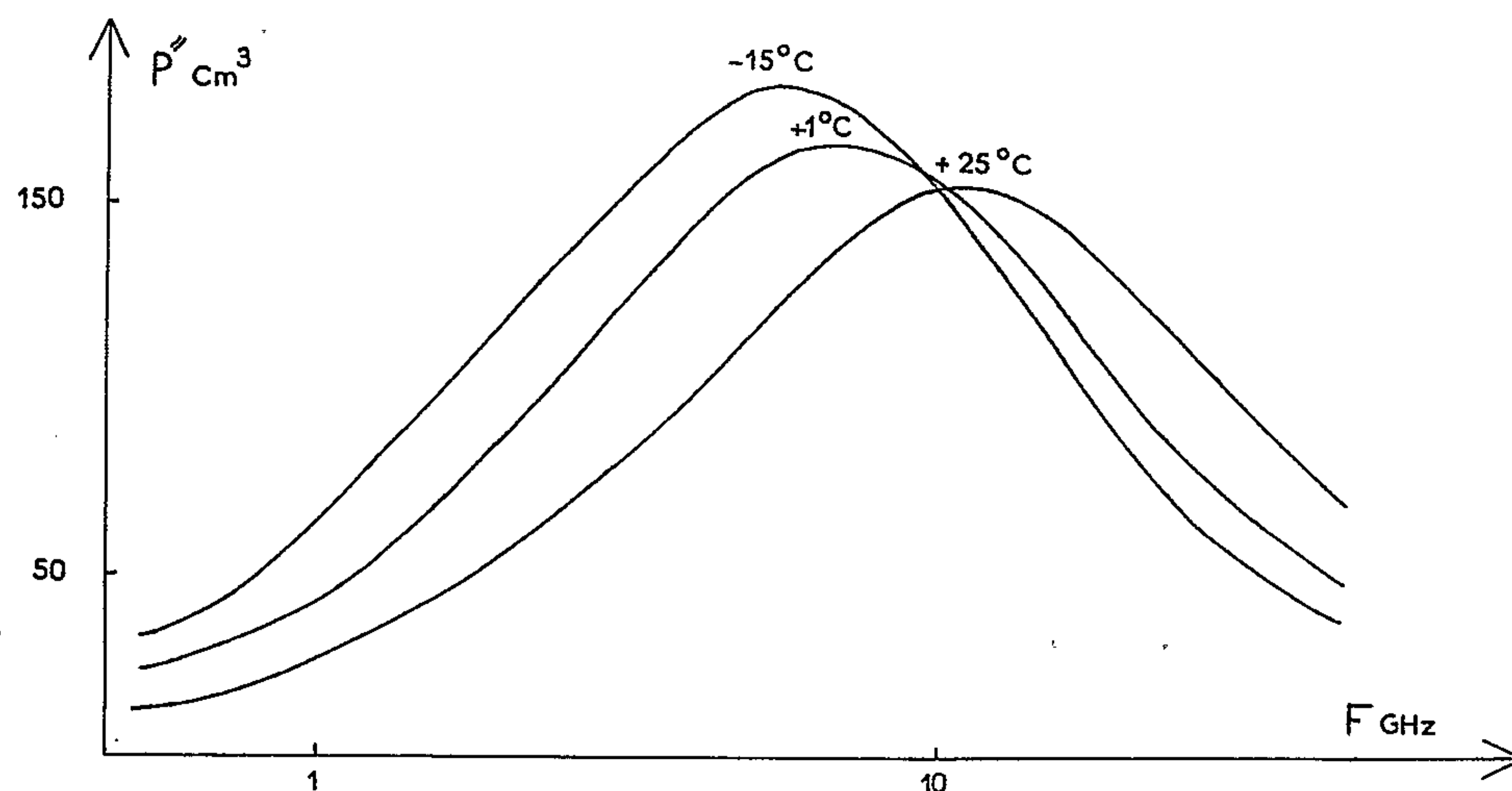


Fig. 3. — Spectres hertziens du complexe.

En admettant à 25°C une constante d'équilibre déterminée antérieurement (7) par l'étude de la polarisation statique, on peut isoler à partir de la relation (3) le spectre hertzien du complexe et calculer son moment dipolaire μ_c. On obtient

$$\mu_c = 3,9 \text{ debyes.}$$

Connaissant μ_c, il est possible de décomposer les spectres hertziens obtenus à d'autres températures (+ 1 et — 15°C) et de calculer les différentes constantes d'équilibre (tableau I).

TABLEAU I.

T (°C)	+ 25	+ 1	— 15
K, ...	1,9 ± 0,1	2,5 ± 0,2	3,2 ± 0,2

On peut alors évaluer l'énergie d'activation du complexe, on trouve

$$-1,7 < \Delta H < -2,5 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

La figure 3 donne les spectres hertziens correspondant au complexe à + 25, + 1 et — 15°C.

Dans cette étude, la possibilité de formation d'un complexe 1-2 (ou 1 molécule d'acétone s'associe avec 2 molécules de chloroforme) n'a pas été prise en considération, il nous semble en effet que les conditions expérimentales (fraction équimolaire de A et B) rendent peu probable la formation d'un tel complexe. D'autre part, nous pensons avoir travaillé en solutions suffisamment diluées pour pouvoir négliger les variations éventuelles de la constante d'équilibre K avec la permittivité des différentes solutions.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) E. CONSTANT, *Thèse Doctorat d'État*, Lille, 1962.
(2) C. BROT, *Thèse*, Paris, 1956.
(3) CL. MORIAMEZ-BOULET, *Thèse*, Lille, 1960.
(4) C. J. F. BOTTCHER, *Theory of Electric polarization*, Elsevier, 1962.
(5) C. M. HUGGINS, C. C. PIMENTEL et J. N. SHOOLERY, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1244.
(6) N. SOUTY et B. LEMENCEAU, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4255.
(7) E. CONSTANT et L. RACZY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2493.

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique,*
Faculté des Sciences de Lille,
50, *rue Gauthier-de-Châtillon, Lille, Nord.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Processus multiphotoniques dans les diélectriques.* Note (*) de MM. **Francis Floux**, **Pierre Nelson** et **Pierre Veyrie**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous étendons la notion d'ionisation sous l'action d'un laser aux cas des métaux et des diélectriques. Les seuils seront très élevés dans le cas des métaux, relativement faibles dans le cas des diélectriques. L'expérience vérifie ces prédictions. Nous attribuons à l'apparition de cette ionisation les phénomènes destructifs observés dans les lasers d'une certaine puissance.

Après avoir étudié expérimentalement [(1), (2)] et théoriquement [(1), (3), (4)] l'ionisation des gaz sous l'action du faisceau focalisé d'un laser déclenché, nous avons cherché à comprendre l'interaction de la lumière avec un liquide, un solide transparent ou un métal. Nous allons montrer dans cette Note que les processus multiphotoniques sont souvent responsables des phénomènes observés.

Processus multiphotoniques dans les gaz (4). — Ils sont caractérisés par une densité de photons critique :

$$N_0 = 2{,}2.10^5 \quad \lambda^{-3} \tag{1}$$

et par une brillance critique :

$$I_0 = ch\nu N_0. \tag{2}$$

Pour la longueur d'onde du rubis, $I_0 = 5.10^9$ W/cm². Pour celle du verre au néodyme, $I_0 = 10^9$ W/cm².

Considérons un gaz dont l'énergie d'ionisation est W. Une valeur approchée du seuil de claquage sera

$$I_s = \frac{W}{h\nu} I_0. \tag{3}$$

La dépendence en ν^3 de la formule (3) a été vérifiée expérimentalement (5) pour de nombreux gaz et dans une large gamme de pressions, avec une précision de 10 %. La dépendance en W est vérifiée qualitativement; mais les phénomènes cinétiques, dont l'évolution dépend de la pression, obligent à remplacer l'équation 3 par la solution d'un système différentiel compliqué.

Processus multiphotoniques dans les métaux. — Nous devons tenir compte de la polarisation du milieu. Considérons un métal, de facteur de reflexion R, de profondeur de pénétration $l = \lambda/2\pi\xi$. Les photons traversant le métal étant absorbés, nous pouvons considérer qu'ils ont une énergie complexe :

$$E = \hbar\omega + i\hbar\left(\frac{l}{c}\right)^{-1} = \hbar\omega(1 + i\xi). \tag{4}$$

La densité critique deviendra

$$N_1 = n_0 (1 + \xi^2)^{\frac{3}{2}}.$$

Le seuil de claquage sera donc

$$I_s = \frac{W}{h\nu} \frac{1}{1 - R} (1 + \xi^2)^{\frac{3}{2}} I_0. \qquad (5)$$

Pour l'argent, avec $\lambda = 0{,}7\ \mu$, ce seuil est de l'ordre de 10^{14} W/cm², valeur qui n'a pas encore été atteinte expérimentalement. Et en effet, les expériences effectuées en focalisant le faisceau d'un laser sur une cible métallique ([6]) peuvent être interprétées sans faire intervenir de processus multiphotonique.

Processus multiphotoniques dans les diélectriques. — Dans la formule (4), nous reconnaissons la vitesse de groupe v, liée à l'indice de réfraction complexe n,

$$E = \hbar\omega \frac{v}{c} = \hbar\omega \frac{1}{n}. \qquad (6)$$

Remplaçant $\hbar\omega$ par E dans la formule (1) nous obtenons une expression valable lorsque l'indice est réel.

Nous remarquons enfin que la formule (2) doit être remplacée par

$$I = v h\nu N = \frac{c}{n} h\nu N. \qquad (7)$$

Il en découle immédiatement que

$$I_s = \frac{W}{h\nu} \frac{1}{n^4} I_0. \qquad (8)$$

Vérifications expérimentales. — Le faisceau d'un laser déclenché en verre au néodyme est focalisé soit à l'intérieur, soit à la surface du matériau à étudier. Le claquage est repéré d'une part par examen photographique ou visuel des bulles, d'autre part par mesure de la transmission du faisceau. Le seuil d'absorption anormale de la lumière et celui d'apparition de bulles coïncident. Les pertes par réflexion secondaire en amont du point de focalisation sont mesurées au cours d'expériences préliminaires. La puissance et la divergence du faisceau sont soigneusement mesurées. L'éclairement peut être alors calculé en fonction de la distance focale de la lentille utilisée.

Les résultats sont les suivants :

	Calculé.	Mesuré.
Eau..................	$I_s = 3.10^9$ W/cm²	$2{,}5 \pm 0{,}5.10^9$
Rubis et saphir........	$I = 10^9$ »	$1{,}05 \pm 0{,}25$ »
Verre ($n = 1{,}516$).....	$I = 1{,}9.10^9$ »	$1{,}5 \pm 0{,}3$ »

Ces seuils correspondent à l'apparition de bulles au sein du milieu (eau, verre) ou de « piqûres » à l'interface (verre, rubis).

Conséquences. — On sait depuis longtemps que la tenue des matériaux limite la puissance des lasers. Outre certains phénomènes thermiques cumulatifs, qui limitent la durée de vie des barreaux, il se produit des destructions instantanées. Nous pensons que ces destructions sont initiées par des phénomènes multiphotoniques.

Comme la densité de photons à l'intérieur du laser est supérieure à la densité du faisceau sortant, le claquage se produira pour des intensités de sortie de l'ordre de 5.10^8 W/cm², ce qui est effectivement observé. Une fois initiée, la destruction se propagera par effet Brillouin (7) ou par onde de choc (8).

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) M. Berry, Y. Durand, P. Nelson et P. Veyrie, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2401.
(2) F. Floux et P. Veyrie, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3771.
(3) P. Nelson, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2185.
(4) P. Nelson, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3089.
(5) R. G. Tomlinson, E. K. Damon et H. T. Buscher, *Physics of Quantum Electronics* (Conférence, San-Juan, 1965).
(6) A. Ducauze, G. F. Tonon et P. Veyrie, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4039.
(7) C. R. Giuliano, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 1964, p. 137.
(8) J. G. Atwood, P. H. Lee et G. N. Steinberg, *Physics of Quantum Electronics* (Conférence, San-Juan, 1965).

(*C. E. A., Centre d'Études de Limeil, Service Documentation,*
B. P. nº 27, *Villeneuve-Saint-Georges, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Caractéristiques de basculement du manganite d'yttrium* $MnYO_3$. Note (*) de M. **Philippe Coeuré**, transmise par M. Louis Néel.

Les caractéristiques de basculement de cristaux de manganite d'yttrium ont été étudiées dans la gamme de température : 20-220°C. Les mesures montrent que la valeur du champ d'activation α décroît quand l'épaisseur de l'échantillon croît. On trouve un champ d'activation 10 fois plus grand que celui du titanate de baryum.

Dans cette Note, on spécifie les caractéristiques de basculement, en particulier le temps de basculement et le champ d'activation du ferroélectrique $MnYO_3$.

Ces caractéristiques sont mesurées par la méthode de Merz [1]. Des

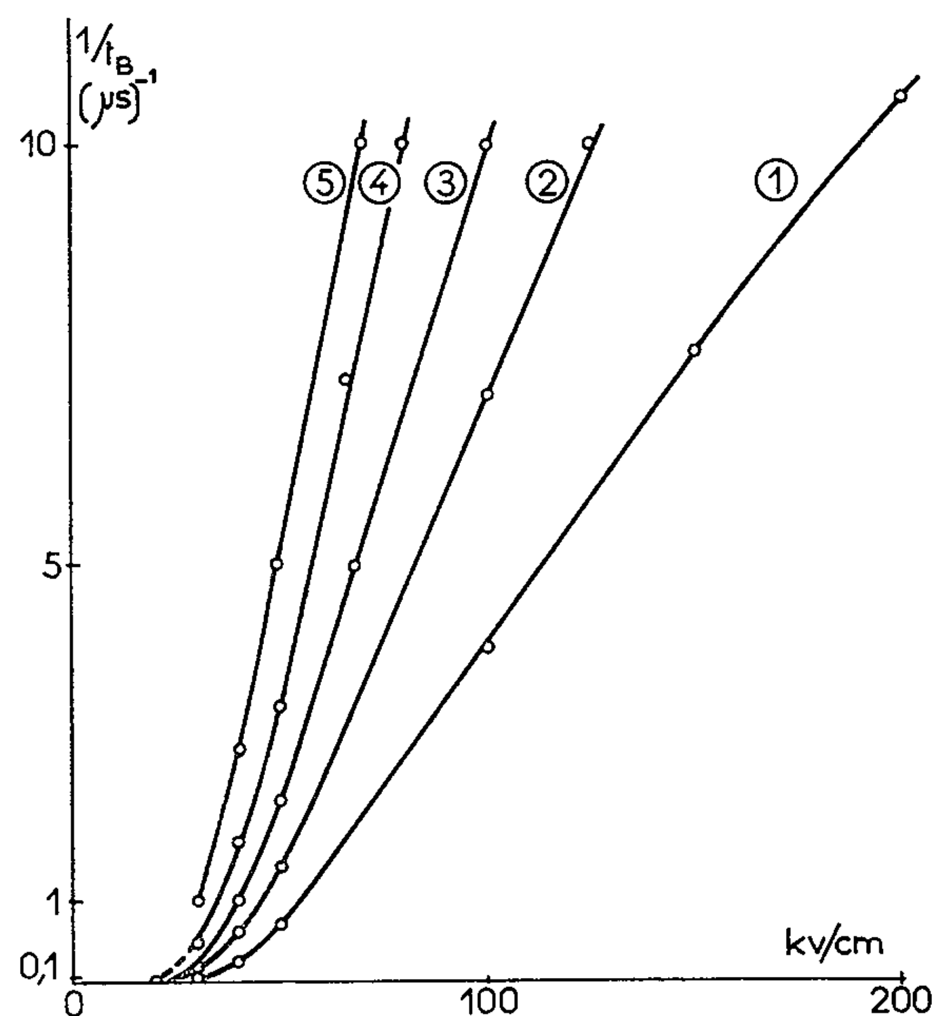


Fig. 1. — Variation de $1/t_B$ avec le champ appliqué. Évolution des courbes avec la température : (1) 20°C; (2) 60°C; (3) 100°C; (4) 140°C; (5) 180°C.

échelons de tension alternativement positifs et négatifs sont appliqués au cristal. Le temps de montée des échelons est inférieur à la nanoseconde et leur fréquence de répétition est celle du réseau. Une faible résistance R_s est placée en série avec le cristal. On choisit R_s assez petite pour que la chute de tension à ses bornes ne dépasse pas 2 % de la tension de commande.

La tension aux bornes de R_s est observée à l'aide d'un oscilloscope dont le temps de montée est inférieur à 10 ns. On note alors le courant maximal I_m et le temps t_B de basculement. Par définition, t_B est le temps au bout duquel le courant de basculement est devenu le dixième de I_m. Les mesures ont été effectuées sur des cristaux présentant un cycle d'hystérésis très rectangulaire et symétrique. On a ainsi sélectionné 22 cristaux dont l'épaisseur s'échelonne de 8 à 350 μ. Les électrodes sont en laque d'argent.

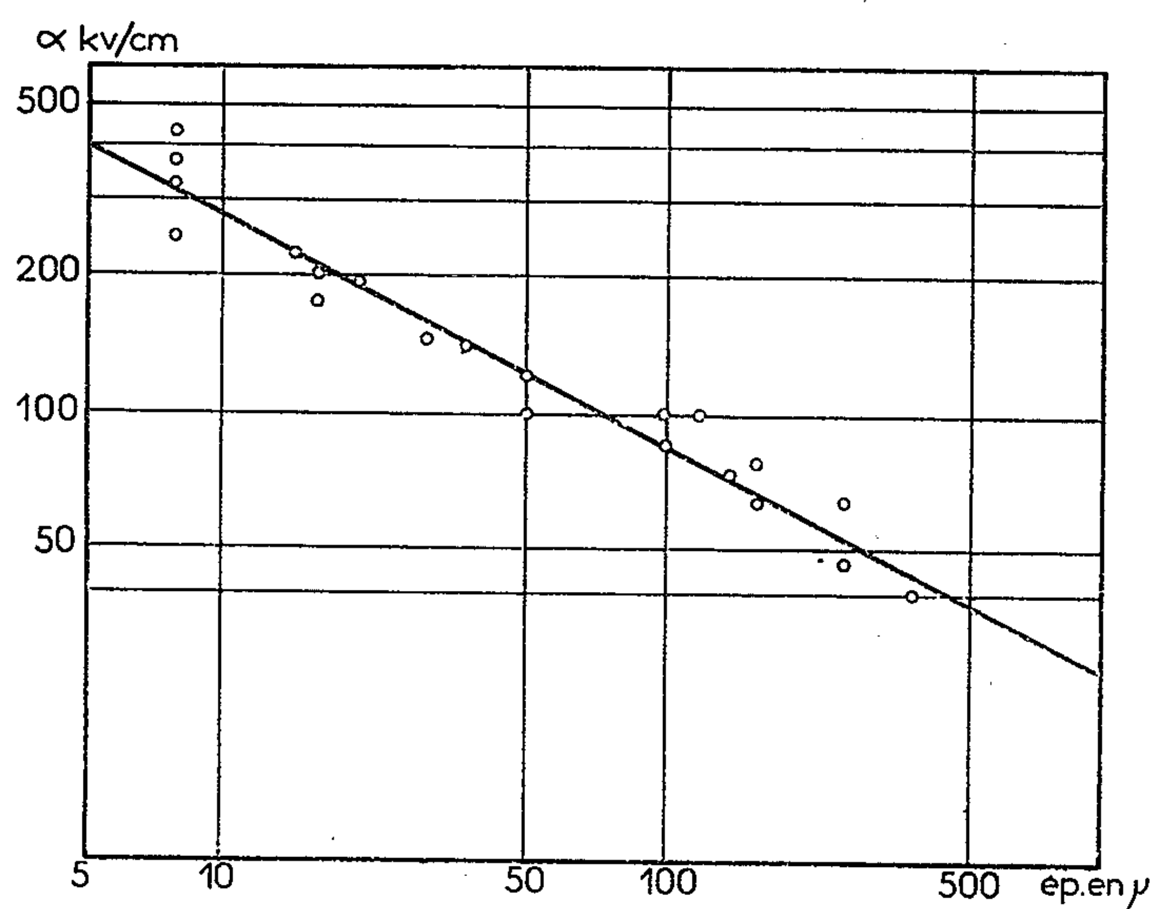


Fig. 2. — Variation du champ d'activation avec l'épaisseur.

Les premières études sur $MnYO_3$ permettaient de prévoir pour ce corps un champ d'activation nettement plus élevé que celui des ferroélectriques habituels [(2), (3)]. Nos mesures ont confirmé ce point. Dans la gamme des champs étudiés (20-200 kV/cm) le temps de basculement suit la loi (*fig.* 1) :

$$t_B^{-1} = t_\infty^{-1} \exp\left(-\frac{\alpha}{E}\right). \qquad (1)$$

Le courant maximal de basculement obéit à la même loi. Le processus de basculement est certainement dominé par le mécanisme de nucléation des domaines. Pour calculer le champ d'activation α on trace la courbe $\log t_B = f(1/E)$.

On trouve pour α une valeur 10 fois plus élevée que celle du titanate de baryum (tableau I).

Pour $MnYO_3$, α semble varier avec l'épaisseur de l'échantillon suivant la loi (*fig.* 2) :

$$\alpha = \alpha_0 d^{-\frac{1}{3}}. \qquad (2)$$

TABLEAU I.

Comparaison des propriétés de plusieurs ferroélectriques pour un cristal de 100 μ d'épaisseur.

Propriétés physiques.	$BaTiO_3$.	T. G. S. (*).	G. A. S. H. (**).	$MnYO_3$.
Polarisation spontanée ($\mu C/cm^2$)...	26	2,80	0,35	5,50
Champ coercitif (kV/cm)..........	0,80	0,60	3	13
Champ d'activation (kV/cm)......	9	8	6	100
Température de Curie............	120	50	–	>650

(*) Sulfate de glycocolle.
(**) Sulfate de guanidine et d'aluminium hexahydraté.

Pour le titanate de baryum, Merz trouve une loi en d^{-1} alors que Wieder trouve une loi en $d^{-2/3}$ pour le sulfate de glycocolle [(1), (4)].

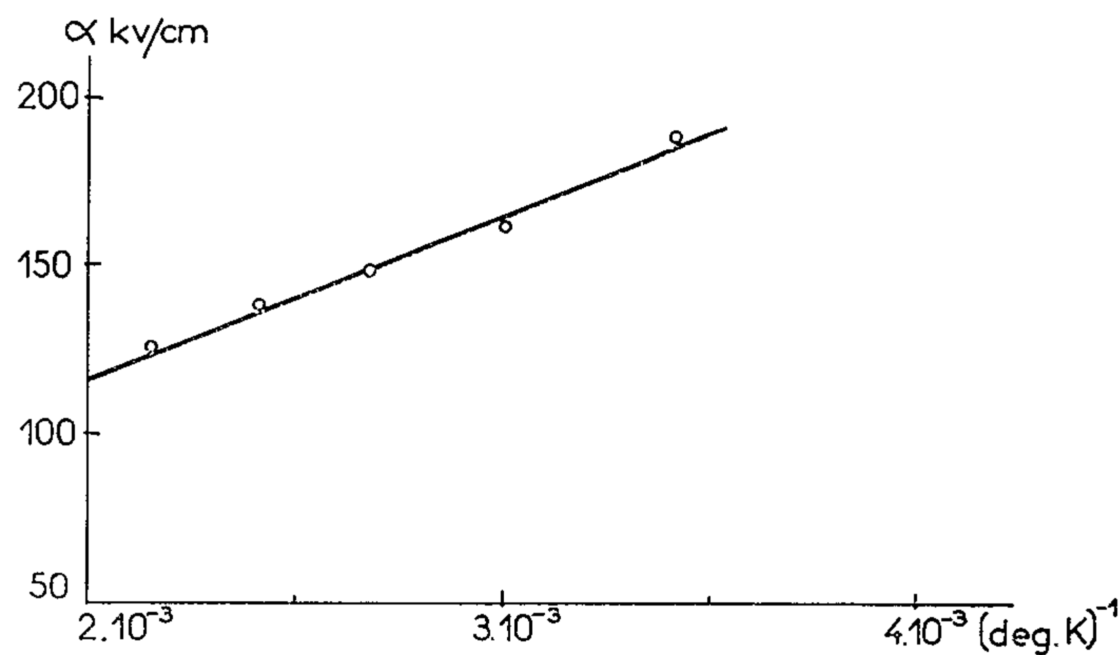


Fig. 3. — Variation du champ d'activation avec la température pour un cristal de 20 μ d'épaisseur.

On a étudié l'évolution des caractéristiques avec la température dans la gamme 20-220°C. On trouve que le temps de basculement diminue quand la température croît (*fig.* 1). Le champ d'activation varie avec la température absolue T suivant la loi (*fig.* 3) :

$$\alpha T = \text{Cte}. \quad (3)$$

Ce résultat est en accord avec l'expression du temps de basculement démontrée par Merz (1) et Miller et Weinreich (5) :

$$t_B \sim \exp\left(\frac{W}{KT}\right) \sim \exp\left(\frac{\alpha}{E}\right). \quad (4)$$

Au-dessus de 200°C, la conduction du cristal devient très importante et la variation de α avec la température est plus complexe.

L'étude parallèle de t_B dans les manganites $MnTO_3$ (T = Ho, Er, Tm, Yb, Lu) suit son cours.

Les cristaux nécessaires à cette étude ont été préparés par M. G. Buisson du laboratoire de Diffraction neutronique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) W. J. MERZ, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 690.
([2]) P. GUINET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 90.
([3]) P. GUINET, P. COEURÉ et E. F. BERTAUT, *Colloque international sur les Techniques des Mémoires*, Paris, 1965.
([4]) H. H. WIEDER, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 1224.
([5]) R. C. MILLER et G. WEINREICH, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 1460.

(Centre d'Études Nucléaires, chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Études des oscillations de courant dans l'arséniure de gallium de haute résistivité.* Note (*) de M. **André Barraud**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons observé des oscillations de courant accompagnées de « domaines » mobiles dans l'arséniure de gallium de haute résistivité soumis à un champ électrique intense [1]. Nous montrons ici par des mesures d'effet Hall que ces domaines mobiles sont des régions de très haute résistivité. Nous proposons un mécanisme de leur dépeuplement en porteurs faisant intervenir deux niveaux associés à une même impureté.

Introduction. — L'arséniure de gallium monocristallin de haute résistivité, de type N, compensé par l'oxygène, est le siège, au-dessus d'un champ électrique de seuil E_s, d'oscillations de courant. Dans une Note précédente [1], nous avons montré qu'elles étaient causées par le déplacement, de la cathode vers l'anode, d'un domaine étroit qui supporte la majorité de la tension appliquée au cristal. Il restait à déterminer la nature de ce domaine ainsi que le mécanisme de sa formation.

Nature du domaine. — Les expériences suivantes nous ont permis de connaître la nature du domaine : en inversant le sens du champ électrique alors qu'un domaine est en cours de cheminement, celui-ci change immédiatement de sens de progression, sans se détruire, ni s'élargir et l'on peut multiplier les inversions sans altérer le domaine.

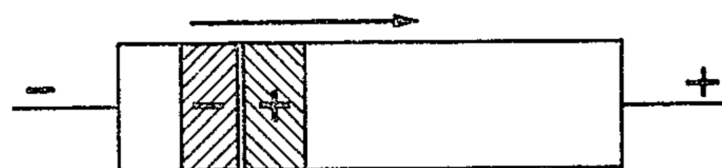


Fig. 1.

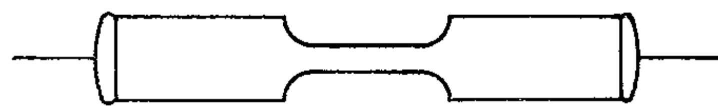


Fig. 2.

Le domaine n'est donc pas une couche dipolaire chargée car l'inversion du champ détruirait cette couche double. D'ailleurs, la disposition des charges est telle (*fig.* 1) que si l'un des types de porteurs est mobile, la couche double se détruit ou s'inverse. Elle ne serait donc pas stable.

De plus, sur des cristaux de forme appropriée (*fig.* 2), nous avons pu faire naître ces domaines loin des contacts, dans une région du cristal où la densité électronique est constante et où l'on ne peut injecter aucune charge électrique.

Les domaines sont donc le résultat, non de l'apparition d'un doublet électrique modifiant la répartition du champ électrique dans le cristal mais d'une modification des propriétés de transport intrinsèques du matériau sous l'influence du champ électrique.

Pour préciser quelle propriété était affectée, nous avons mesuré la résistivité et la tension de Hall en fonction du champ sur des monocristaux où ont été réalisés des contacts ohmiques (*fig.* 2). Les résultats des mesures sont donnés sur la figure 4. Qualitativement, on voit que la résistivité est constante jusque vers un champ $E_1 = 1000\ V.cm^{-1}$. Au-delà, elle croît de plus en plus vite jusque vers $1500\ V.cm^{-1}$, valeur du champ pour laquelle les domaines se détachent. Les mesures d'effet Hall montrent que le nombre de porteurs libres n décroît dans les mêmes proportions que la conductivité et que c'est cette diminution qui est seule responsable de l'augmentation de résistivité.

Il ressort de cet ensemble d'expériences que les domaines responsables des oscillations sont des zones de haute résistivité, dépeuplées de leurs porteurs majoritaires libres (électrons) par le champ électrique.

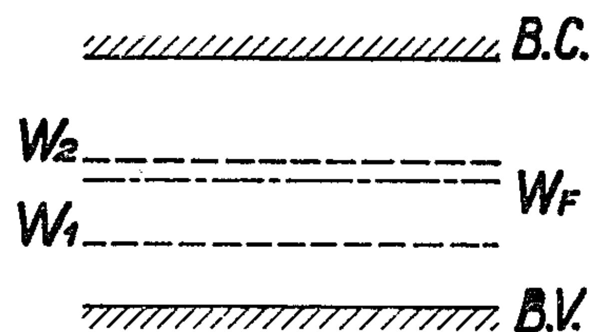


Fig. 3.

Mécanisme de formation des domaines. — Nous avons vu qu'à partir d'un champ E_1, la conductivité diminue quand on augmente E. Si dans une région du cristal soumise à $E > E_1$, on augmente le champ, la région devient plus résistante et s'oppose au passage du courant. E augmente alors de façon « autocumulative », et la région supporte la majeure partie de la tension appliquée au cristal.

Quantitativement, la densité de courant $j = \sigma E$ subit la variation

$$\frac{dj}{dE} = \sigma + E\frac{d\sigma}{dE}. \tag{1}$$

La naissance de la tranche a lieu quand j ne peut plus croître avec E, c'est-à-dire quand $dj/dE = 0$, soit

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dE}{E}, \tag{2}$$

soit

$$d(\log\sigma) = -d(\log E). \tag{3}$$

soit, comme la mobilité μ est peu affectée par le champ électrique (*voir* paragraphe précédent et *fig.* 4) :

$$d(\log n) = -d(\log E). \tag{4}$$

L'instabilité se produit donc quand la courbe $\log n = f(\log E)$ atteint la pente — 1. Ce résultat théorique se vérifie expérimentalement sur les courbes de la figure 4.

Origine du phénomène. — On assiste à un dépeuplement de la bande de conduction sous l'effet du champ électrique, comme le montrent les mesures d'effet Hall. Le mécanisme peut s'expliquer en faisant intervenir dans la bande interdite deux niveaux W_1 et W_2 associés à la même impureté C. L'impureté C^- qui a capté un électron a, pour un second électron, une section efficace de capture $S_2(E)$ qui croît avec E, puisqu'un électron chaud aura une plus grande probabilité de franchir la barrière coulombienne entourant C^-. Ce second électron est alors piégé sur W_2,

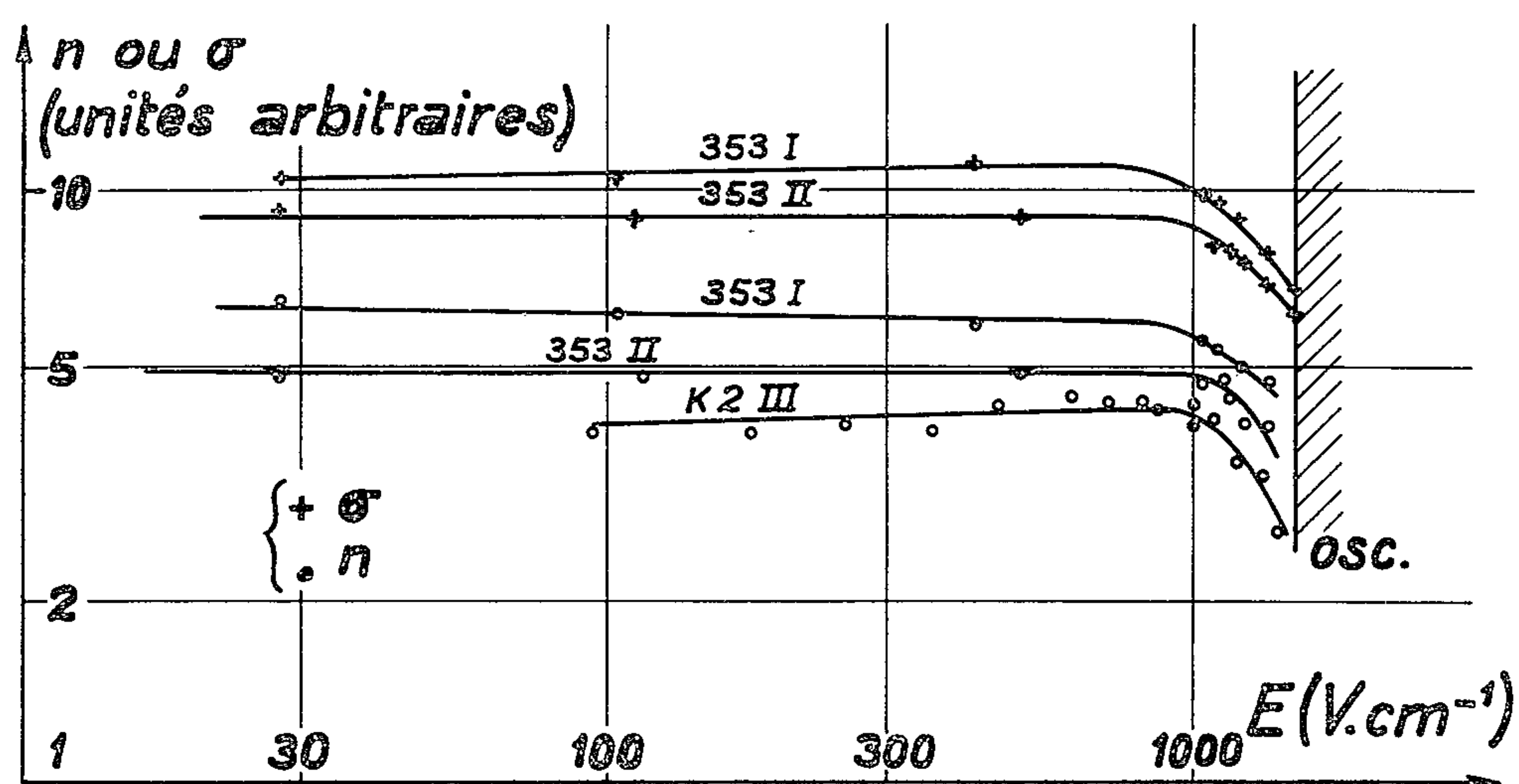


Fig. 4.

qui doit se trouver au voisinage ou au-dessus du niveau de Fermi, de façon à être peu occupé. La figure 3 montre ce modèle. Le niveau W_2 est alors un véritable niveau piégeur d'électrons : ceux-ci, après un certain temps, sont libérés thermiquement et vont se repiéger plus près de l'anode, permettant la progression lente de la zone résistante. On peut ainsi expliquer qu'au-dessous d'une certaine température (— 5°C) la vague ne progresse plus : le dépiégeage thermique est alors insuffisant pour dépeupler W_2. Une lumière infrarouge rétablit la progression.

En supposant la progression réglée surtout par la durée de piégeage de l'électron, nous avons calculé l'énergie du niveau W_2 en mesurant la vitesse de progression du domaine en fonction de la température. Nous trouvons une énergie

$$W_c - W_2 = 0,65 \pm 0,08 \text{ eV}.$$

alors que le niveau de Fermi se situe à $0,72 \pm 0,03$ eV de la bande de conduction pour les différents échantillons observés. Le niveau W_2 est

donc proche du niveau de Fermi, mais il n'a pas été possible pour l'instant d'identifier l'impureté C.

Conclusion. — Les mesures de résistivité et d'effet Hall ont permis de définir la nature du domaine en mouvement : c'est une zone fortement résistante, où la résistivité est obtenue par un manque d'électrons libres, ceux-ci restant sur place, piégés dans un niveau profond de la bande interdite, dont la section efficace de capture augmente avec le champ électrique. Ce mécanisme permet de rendre compte des instabilités observées dans l'arséniure de gallium de haute résistivité (1), dans le sulfure de cadmium (2), et, plus récemment, à très basse température, dans le germanium dopé à l'or (3).

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) A. Barraud, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3632.
(2) K. W. Boer, *Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, 22, 1961, p. 123.
(3) B. K. Ridley et R. G. Pratt, T-2-9, 7e *Congrès sur la Physique des semi-conducteurs*, Paris, 1964.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Service d'Électronique physique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

LUMINESCENCE. — *Sur la luminescence du sulfure de cadmium soumis à un bombardement électronique.* Note (*) de MM. **François Bombré** et **François Gans**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans une série d'articles antérieurs, nous avons étudié le rayonnement émis par des monocristaux de sulfure de cadmium purs soumis à un bombardement électronique, à la température ambiante et à la température de l'azote liquide. Nous nous proposons, après les avoir succinctement rappelés, de donner ici une interprétation des phénomènes observés.

La tension d'accélération du faisceau d'électrons incidents restant de l'ordre de 25 kV, nous avons constaté, parmi les radiations émises, la présence d'un groupe de bandes situé au voisinage de la limite d'absorption de la substance [(1), (2)].

Afin de déterminer, entre autres objectifs, si les radiations observées sont permises ou interdites, nous avons étudié le déclin de la luminescence et entrepris de mesurer les constantes de temps des phénomènes à l'aide d'une méthode d'échantillonnage (3). Il devient ainsi possible de mettre en évidence pour les différentes bandes observées deux durées de vie différentes : la première voisine de la microseconde, la seconde de durée de vie beaucoup plus courte de l'ordre d'une dizaine de nanosecondes.

Un certain nombre de constatations ont pu être faites :

1° A la résolution près du spectrographe (2 Å), les phénomènes rapides et lents sont confondus en longueur d'onde.

2° Lorsque, à tension d'accélération constante, on fait croître le courant transporté par le faisceau incident, l'intensité du phénomène rapide augmente très vite.

3° Quels que soient les paramètres expérimentaux qu'on fasse varier, et en particulier, quelle que soit l'orientation de l'analyseur qui permet de mettre en évidence l'état de polarisation de la lumière émise, les deux phénomènes apparaissent et disparaissent en même temps, lorsqu'on fait varier la longueur d'onde choisie sur le spectrographe d'observation.

Pour une longueur d'onde donnée, il existe donc, deux phénomènes apparemment distincts : l'un est lent, et révèle l'existence d'une transition interdite, l'autre rapide, révèle l'existence d'une transition permise.

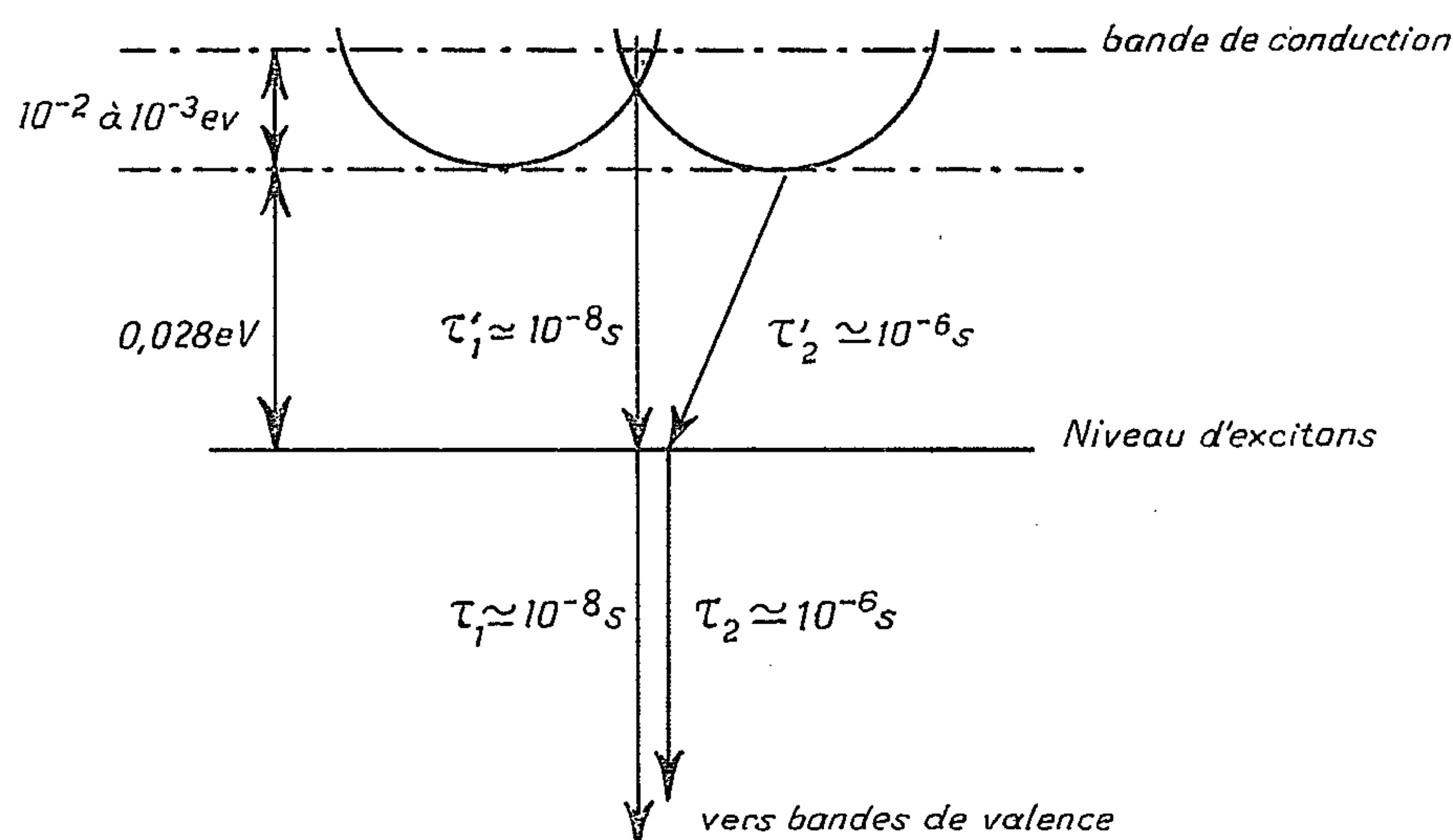
L'interprétation de ces phénomènes repose essentiellement sur la structure de bande du sulfure de cadmium, telle que l'ont proposée Balkanski et Des Cloiseaux [(4), (5)].

Il y a de nombreuses raisons de croire que les recombinaisons bande à bande s'effectuent par l'intermédiaire de « niveaux d'excitons », dont l'existence résulte de l'interaction entre les électrons libres dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, électrons et trous, qui porteurs de charges opposées restent soumis aux forces coulombiennes.

Le niveau fondamental, dans le cas du sulfure de cadmium, se situe à 0,028 eV en-dessous de la bande de conduction.

A l'aide de ce modèle, les bandes observées à la température de l'azote liquide, à 4 880 et 4 855 Å, s'interprètent aisément : en longueur d'onde comme en polarisation, elles possèdent des propriétés que permet de prévoir les transitions entre le niveau d'excitons de la bande de valence supérieure (4 880 Å) et la première bande de valence inférieure (4 855 Å).

Un fait cependant retient l'attention, à ces deux longueurs d'onde, on peut assigner chaque fois deux constantes de temps différentes 10^{-6} et 10^{-8} s et comme nous l'avons rappelé, il nous a été impossible de discerner à l'aide d'un spectrographe à réseau, dont la résolution (2 Å) est cependant



élevée, deux bandes distinctes de longueur d'onde même très voisine; nous sommes conduits à admettre que ces deux constantes de temps concernent effectivement la même transition.

Quelle peut être l'origine de cet effet curieux ? Il semble difficile d'échapper à la conclusion que, ou bien le niveau de départ est alimenté par deux sources différentes, ou bien le niveau d'arrivée n'est pas le plus bas possible pour les électrons et, après s'être rempli au cours d'une transition très rapide, il « fuit » relativement lentement.

Dans cette perspective, on voit qu'il devient aisé d'interpréter les deux constantes de temps de 10^{-8} et 10^{-6} s, en considérant que le niveau d'excitons se remplit, d'une part, à partir du centre de la zone de Brillouin, et, d'autre part, à partir des points les plus bas de la bande de conduction. Le diagramme de la figure montre les mécanismes envisagés.

Le premier mode de remplissage se produit très rapidement dès que les électrons sont en nombre suffisant pour qu'une fraction notable d'entre eux, remplissant les états de la bande de conduction, atteigne le centre

de la zone. A partir de ce niveau les transitions sont verticales, donc permises, vers le niveau d'excitons; leur durée reste voisine de 10^{-8} s.

On s'explique alors pourquoi la transition rapide tend à devenir prépondérante, lorsque le courant de bombardement croît.

Lorsque les électrons, qui ont atteint le centre de la zone, sont tombés vers les niveaux inférieurs et ont disparu de la bande de conduction, il ne reste plus dans celle-ci que des électrons d'énergie plus faible, concentrés dans le bas de la bande, hors du centre de la zone; ils se déversent vers le niveau d'excitons : cette transition, avec variation du vecteur $\vec{k}$ est moins probable donc plus lente; elle impose sa constante de temps au phénomène.

L'interprétation de la bande à 4 940 Å est loin d'être aussi aisée, elle correspond à un niveau plus bas que le plus bas des niveaux d'excitons, et l'on est conduit à chercher parmi les irrégularités du cristal celles auxquelles on peut attribuer le phénomène observé.

On remarque que, à la longueur d'onde près, les propriétés des raies 4 880 et 4 940 Å sont extrêmement voisines, elles apparaissent l'une et l'autre à l'intérieur du cristal, elles disparaissent simultanément à la surface ou lorsqu'on ajoute des impuretés en quantité suffisante; elles servent de point de départ à des transitions à deux constantes de temps, l'une très rapide 10^{-8} s, et l'autre relativement lente 10^{-6} s.

Il vient donc très naturellement à l'idée de faire l'hypothèse que les deux niveaux sont, en quelque sorte, apparentés ou autrement dit qu'ils sont de nature analogue.

Comme nous venons de le rappeler, un exciton est constitué par l'ensemble d'un électron et d'un trou qui s'attirent. Si l'on reste dans une approximation macroscopique, on peut donner l'expression de cette force d'attraction.

Il est tout à fait naturel d'admettre que la constante diélectrique du sulfure de cadmium observée n'est pas la même en tous les points du cristal, puisque dans celui-ci doivent de place en place, se présenter des « lacunes soufre ».

Nous avons pu, par un raisonnement approximatif et intuitif (6), nous faire une idée de l'influence de cette lacune et montrer que l'effet observé était de l'ordre de grandeur de celui que nous avons calculé.

Si l'on admet cette explication, on doit penser, que le nombre moyen et la place de la lacune soufre étant variable que le niveau correspondant doit être moins net que le niveau fondamental (4 880 Å) et relativement variable d'un échantillon à l'autre. C'est bien ce qu'on observe dans la réalité.

Il devrait exister aussi un niveau vers 4 910 Å qui, dans cette hypothèse, se présenterait moins intense et plus étalé. On ne peut dire qu'on l'observe d'une manière nette, mais on pourrait lui attribuer pour une part la bande diffuse dans cette région du spectre.

En revanche, nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante de la raie située à 4 870 Å. Des expériences aux très basses températures (hélium liquide) permettraient, peut être, d'éclaircir ce point. L'installation en cours de réalisation permettrait, de plus, d'entreprendre une série d'expériences nouvelles dont le but serait de réaliser un laser par bombardement électronique du sulfure de cadmium; il est alors, comme on le sait, nécessaire d'obtenir une densité d'excitation très élevée. Remarquons à ce sujet, que pour arriver à ce résultat, il n'est pas avantageux d'augmenter, comme l'ont tenté certain auteurs, la tension d'accélération.

En effet, par suite de la diffusion, le volume occupé par les électrons dans le cristal est pratiquement égal à la profondeur de pénétration qui, dans le cas du sulfure de cadmium, est donné par l'expression

$$R = KE^{1,46},$$

le volume V de la quasi-sphère ainsi créé est de l'ordre de

$$V = K' E^{4,5}.$$

Or le nombre N de paires électrons-trous engendrées par un électron incident d'énergie E électrons-volts est proportionnel à E. La densité $\delta = N/V$ d'électrons dans le volume actif prend donc la forme

$$\delta = \frac{E^{3,5}}{A}$$

qui décroît rapidement avec E. Il n'est donc pas avantageux de choisir des tensions élevées. On se limitera à des tensions inférieures à 50 kV. Ces remarques limitent les tensions avantageuses à une valeur de l'ordre de 50 kV environ.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) F. GANS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1821.
(2) F. BOMBRÉ et F. GANS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2209.
(3) F. BOMBRÉ, F. GANS, J. M. GUILLARD et R. ROCHEROLLES, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(4) M. BALKANSKI et J. DES CLOISEAUX, *J. Phys. Rad.* 21, 1960, p. 825.
(5) M. BALKANSKI et J. DES CLOISEAUX, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 41.
(6) F. BOMBRÉ, *Thèse*, Paris, 1965.

(*Laboratoire d'Infrarouge technique et appliqué, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion des protons par le néon*. Note (*) de MM. **Gérard Dumazet**, **Michel Gaillard**, **Michel Lambert** et **Christian Meynadier**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Les diffusions élastique et inélastique des protons par le néon 20 ont déjà été étudiées précédemment [(1) à (5)]. Toutefois, le spin et la parité des niveaux correspondant à certaines résonances n'ont pu être déterminés. C'est en particulier le cas de la résonance observée pour une énergie des protons de 2,725 MeV qui n'a pu être analysée à l'aide d'une formule de Breit et Wigner à un niveau. Haeberli a d'abord expliqué cet échec en supposant que la résonance était au moins double (3). Cette hypothèse a ensuite été rejetée par Sorokin et coll. (5) qui ont conclu que le niveau correspondant de ^{21}Na était un niveau 3/2. Cette conclusion était en particulier fondée sur le fait qu'ils avaient observé une distribution angulaire inélastique symétrique par rapport à 90° et même isotrope. Or, cette constatation est en contradiction avec les résultats expérimentaux antérieurs de Galonsky et coll. (2) qui avaient observé une distribution angulaire inélastique anisotrope.

L'objet de cette expérience était de lever cette ambiguïté et de déterminer les caractéristiques de la résonance de 2,725 MeV et, par suite, le spin et la parité des niveaux correspondants de 5,05 MeV du ^{21}Na. A cet effet, des distributions angulaires élastiques et inélastiques et plusieurs courbes d'excitation ont été tracées dans le voisinage de la résonance étudiée.

L'appareillage expérimental et le mode opératoire étaient les mêmes que ceux déjà utilisés dans des expériences antérieures (6). Le faisceau de protons était accéléré par un Van de Graaff de 3 MeV et analysé en énergie par un déflecteur magnétique assurant une résolution de l'ordre de 0,1 %.

Ce faisceau bombardait une cible gazeuse de néon naturel contenu dans une chambre de diffusion munie d'un dispositif de pompage différentiel. La pression de la cible était toujours de l'ordre de 2 mm de mercure. Les particules diffusées étaient détectées par quatre scintillateurs ICs dont l'un, fixe servait de moniteur. Les impulsions étaient ensuite stockées dans un sélecteur à 2 048 canaux.

L'étalonnage en énergie du Van de Graff a été obtenu en repérant les résonances (p, γ) du ^{19}F et en leur attribuant les valeurs de Hunt et Firth (7). Au cours du tracé des courbes d'excitation, l'énergie des protons incidents variait par pas de 5 keV environ.

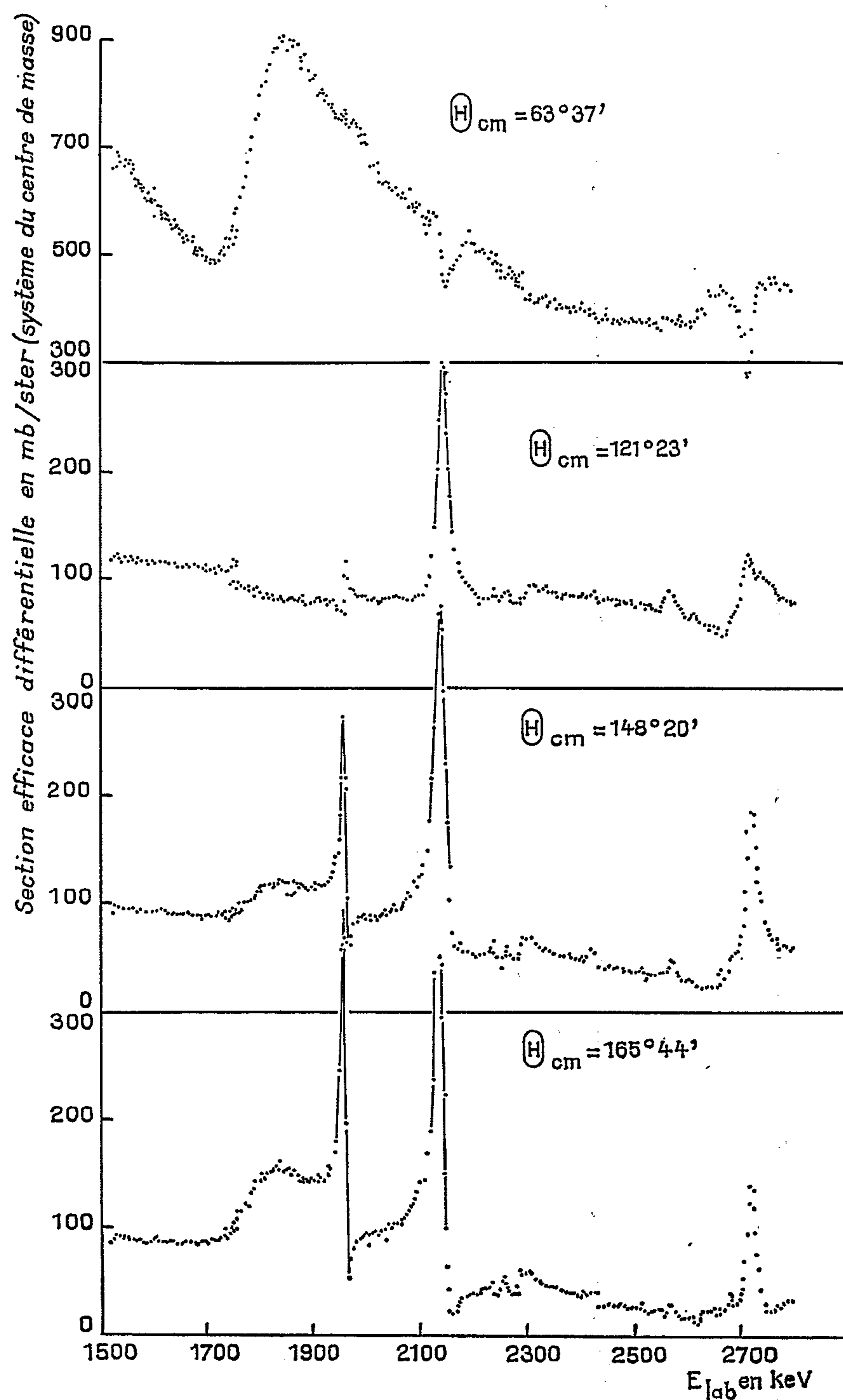


Fig. 1. — Courbes d'excitation $^{20}Ne(p, p)^{20}Ne$.

L'ensemble de l'appareillage a été étalonné en observant la diffusion des protons sur l'argon à l'énergie de la résonance $^{19}F(p, \gamma)$ de 1090 keV et en admettant que les valeurs de la section efficace différentielle de diffusion sont celles calculées par la formule de Rutherford (6).

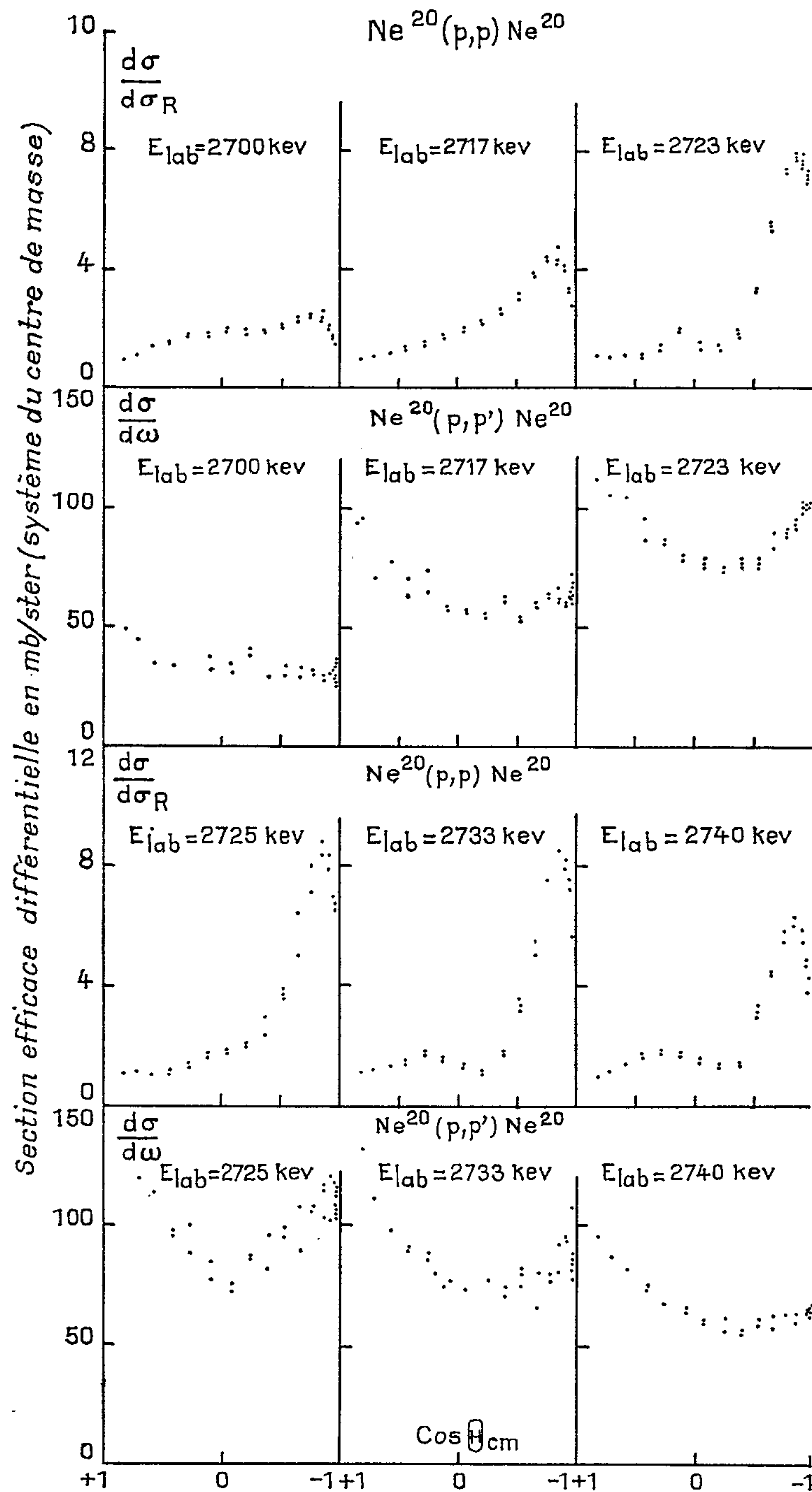


Fig. 2. — Distributions angulaires ^{20}Ne (p, p) ^{20}Ne et ^{20}Ne (p, p') ^{20}Ne.

Par comparaison, et en faisant les diverses corrections nécessaires pour passer du système du laboratoire dans le système du centre de masse des réactions Ne + p et A + p, on en déduit les sections efficaces différentielles de diffusion élastique et inélastique.

Les quatre courbes d'excitation (*fig.* 1) tracées pour Θ cm = 63° 37', 121° 23', 148° 20' et 165° 44' mettent en évidence les trois résonances déjà observées et 1,81, 1,953 et 2,145 MeV et la résonance de 2,725 MeV. Les autres anomalies observées sont des résonances de diffusion sur le néon 22.

Les courbes d'excitation élastique et inélastique ont été tracées à six angles d'observation dans le voisinage de la résonance de 2,725 MeV ainsi que six distributions angulaires élastiques et inélastiques (*fig.* 2).

Un travail antérieur ([8]), effectué dans ce laboratoire, a déjà montré qu'il n'est pas possible de rendre compte des courbes d'excitation élastique observées en ne faisant intervenir qu'un seul niveau excité du ^{21}Na. On ne peut trouver aucun ensemble de valeurs pour les largeurs partielles élastique et inélastique et les déphasages potentiels des ondes S et P qui conduise à des courbes théoriques épousant à tous les angles les points expérimentaux.

Cette conclusion est confirmée par l'observation des distributions angulaires de diffusion inélastique. Celles-ci ne sont pas isotropes et ne sont même pas symétriques par rapport à 90°, ce qui indique la présence d'au moins deux niveaux de ^{21}Na qui interfèrent. Nous nous proposons de déterminer les caractéristiques de ces niveaux et une analyse par une formule de Breit et Wigner à deux niveaux est en cours.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) W. HAEBERLI, A. GALONSKY, E. GOLDBERG et R. DOUGLAS, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 438.

(2) A. GALONSKY, W. HAEBERLI, R. GOLDBERG et R. DOUGLAS, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 439.

(3) W. HAEBERLI, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 640 A.

(4) WALTER, DEYNEKO, SOROKIN et TARANOV, *Investiga Akademii Nauk S.S.S.R.*, Ser. Fizic, 24, 1960, p. 884.

(5) SOROKIN, POPOV, STORIZHKO et TARANOV, *Soviet Physics, J. E. T. P.*, 13, n° 5, 1961, p. 883.

(6) J. COHEN-GANOUNA, M. LAMBERT et J. SCHMOUKER, *Nuclear Phys.*, 40, 1963, p. 67.

(7) HUNT et FIRTH, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 786.

(8) M. GAILLARD, *Thèse de Doctorat*, Alger, 1962.

(*Institut d'Études nucléaires, boulevard Franz-Fanon*, B. P. n° 1386, *Alger, Algérie.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Entrave à la libre rotation dans les monofluoroalcools d'après les constantes de couplage.* Note (*) de M. **Jacques-André Martin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Interprétation des valeurs observées pour les constantes de couplage vicinales fluor-hydrogène et hydrogène-hydrogène. L'influence de l'électronégativité des substituants sur les valeurs *moyennes* est confirmée. L'écart entre valeur observée et valeur moyenne calculée permet de déceler aisément l'entrave à la libre rotation; cette entrave, particulièrement marquée chez les alcools primaires, est attribuée à l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

On a mesuré les constantes de couplage vicinales pour les alcools du type $R_1R_2FC—CH(OH)R_3$, $R = H$ ou CH_3. Les spectres du proton ont été enregistrés à 56,4 MHz en solution diluée dans CCl_4 ([1]) et ceux du fluor en solution diluée dans CCl_3F ([1]) qui servait aussi de référence pour les déplacements chimiques ([2]). Les constantes de couplage extraites d'un spectre de protons sont en très bon accord avec celles qui proviennent du spectre correspondant du fluor, ce qui montre que les deux solvants utilisés n'ont pas d'effet notable sur les valeurs mesurées. L'ensemble des résultats est donné en hertz dans les tableaux ci-après.

1. Couplages vicinaux $^3J^{FH}$. — Abraham et Cavalli ([3]) ont montré que pour les éthanes substitués $R_1R_2FC—CHR_3R_4$ où la libre rotation autour de la liaison C—C est assurée, la constante de couplage observée J^{FH}_{moy}, moyenne des constantes de couplage individuelles pour chacun des trois isomères de rotation, ne dépend que des électronégativités des substituants R suivant :

$$J^{FH}_{moy} = 53{,}03 - 3{,}38 \sum E_R, \quad \text{(I)}$$

où les quantités E_R sont les électronégativités de Huggins ([4]) pour le premier atome de R. Nous avons effectué ce calcul pour nos composés en prenant les valeurs des électronégativités des atomes et des groupes R déterminées par la méthode de Cavanaugh et Dailey ([5]), valeurs qui donnent une concordance légèrement meilleure entre couplages observés et calculés :

H ([a]).	F ([a]).	CH_3 ([a]).	OH ([b]).	CH_2OH ([c]).
2,10	3,92	2,50	3,40	2,50

([a]) réf. ([6]); ([b]) réf. ([5]); ([c]) en prenant $E_{CH_2OH} \simeq E_{CH_3}$.

Pour les autres groupes sur lesquels nous n'avons pas de données, nous avons pris simplement la valeur de Huggins pour le carbone, soit 2,60. Compte tenu des incertitudes portant en particulier sur les électronégativités, la relation (I) permet de calculer J^{FH}_{moy} avec un écart maximal

de l'ordre de 2 Hz. Les résultats sont donnés dans le tableau d'ensemble; la comparaison avec les valeurs mesurées fait ressortir les points suivants :

	F↔H —C—C— (OH)			F↔H C—C—C— (OH)		
$^3J^{FH}$.	Obs.	Calc.	Dif.	Obs.	Calc.	Dif.
CH_2F-CH_2OH................	29,3 ± 0,2	20,2	9,1	–	–	–
$CH_3-CHF-CH_2OH$...........	23,6 ± 0,2	18,9	4,7	23,6 ± 0,2	23,3	0,3
$(CH_3)_2-CF-CH_2OH$..........	19,5 ± 0,3	17,5	2,0	21,0 ± 0,2	21,9	−0,9
$CH_3-CHF-CHOH-CH_3$ { E...	15,0 ± 0,6	17,5	−2,5	24,1 ± 0,2	22,9	1,2
$CH_3-CHF-CHOH-CH_3$ { T...	15,5 ± 0,3	17,5	−2,0	24,1 ± 0,2	22,9	1,2
$(CH_3)_2-CF-CHOH-CH_3$.....	11,5 ± 0,1	16,2	−2,7	21,6 ± 0,1	20,6	1,0

E, *érythro;* T, *thréo.*

— couplage avec les protons des méthyles : la libre rotation est assurée et la valeur mesurée dans ce cas est bien F^{FH}_{moy}. L'accord satisfaisant entre valeurs observées et calculées confirme la validité de la relation (I);

— couplage avec le (ou les) proton du carbone hydroxylique : l'écart est ici important, variant de − 2,7 à + 9,1 Hz.

a. Alcools primaires. — La valeur observée est toujours plus grande que la valeur calculée, ce qui montre que les isomères de rotation ayant le plus grand couplage sont favorisés. Il est très vraisemblable que, comme pour les couplages entre protons, cette position soit *trans* ([7]) : ce sont donc les isomères (*a*) et (*c*) qui sont favorisés par rapport à (*b*).

(*a*) $J = \frac{1}{2}(J_t + J_g)$; (*b*) $J = J_g$; (*c*) $J = \frac{1}{2}(J_t + J_g)$.

La gêne stérique entre l'hydroxyle et les groupes R favorise les formes *gauches*, mais si elle était seule à intervenir la prédominance des formes *gauches* devrait être plus marquée pour le méthyl-2-fluoro-2-propanol que pour le fluoroéthanol : c'est l'inverse qui est observé. L'action la plus importante est donc très vraisemblablement celle de la liaison hydrogène intramoléculaire OH...F; la diminution de l'écart entre constante de couplage observée et calculée, lorsqu'on substitue le carbone fluoré par un puis deux groupes méthyles laisse penser que ces méthyles, lorsqu'ils

sont *gauches* par rapport à l'hydroxyle, gênent la liaison hydrogène par un effet de boutoir sur l'hydrogène hydroxylique.

L'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire a été montrée par infrarouge pour le fluoroéthanol ([11]). En admettant que le fluoroéthanol soit entièrement lié, ce qui est très sensiblement le cas d'après ces données relatives à l'infrarouge, la valeur observée est $J_0 = (1/2)(J_t + J_g)$ tandis que la valeur calculée est $J_m = (1/3)(J_t + 2J_g)$; des valeurs de J_0 et J_m on peut tirer alors : $J_t = 57 \pm 6$ Hz, $J_g = 2 \pm 6$ Hz, valeurs en accord avec celles déjà connues.

b. Alcools secondaires. — Les valeurs observées sont plus petites que les valeurs calculées, l'écart étant d'ailleurs faible et à peine significatif. La variation importante de cet écart lorsqu'on passe des alcools primaires aux alcools secondaires pourrait néanmoins signifier que les substituants du carbone hydroxylique affaiblissent également la liaison hydrogène.

2. COUPLAGES VICINAUX $^3J^{HH}$. — Abraham et Pachler ([12]) ont établi une relation analogue à (I) qui peut se mettre ([3]) sous la forme

$$J^{HH}_{moy} = 14{,}5 - 0{,}80 \sum E_R, \quad \text{(II)}$$

les électronégativités étant celles des quatre atomes ou groupes autres que les deux protons. Cette relation permet de calculer J^{HH}_{moy} avec un écart maximal de l'ordre de 1 Hz. On observe de nouveau un bon accord entre valeurs observées et calculées lorsque la libre rotation est assurée.

	H ↔ H —C—C— F OH			H ↔ H C—C—C— F OH			H ↔ H —C—C—C F OH		
$^3J^{HH}$.	Obs.	Calc.	Dif.	Obs.	Calc.	Dif.	Obs.	Calc.	Dif.
CH_2F-CH_2OH	4,2 ± 0,1	5,3	−1,1	–	–	–	–	–	–
$CH_3-CHF-CH_2OH$	4,5 ± 0,2	5,0	−0,5	6,5 ± 0,2	6,0	0,5	–	–	–
$(CH_3)_2-CF-CH_2OH$	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$CH_3-CHF-CHOH-CH_3$ E...	4,2 ± 0,2	4,6	−0,4	6,3 ± 0,2	5,9	0,4	6,3 ± 0,2	6,3	0,0
$CH_3-CHF-CHOH-CH_3$ T...	6,2 ± 0,2	4,6	1,6	6,2 ± 0,2	5,9	0,3	6,3 ± 0,2	6,3	0,0
$(CH_3)_2-CF-CHOH-CH_3$	–	–	–	–	–	–	6,7 ± 0,1	6,3	0,4

Par contre, pour le fluoroéthanol et le méthyl-1-fluoro-2-propanol, les écarts sont importants et confirment la conclusion tirée des constantes de couplage J^{FH}, les isomères avec le plus grand couplage J^{FH} ayant le plus petit couplage J^{HH}.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) Le fluoroéthanol insuffisamment soluble dans CCl_4 et CCl_3F, était solubilisé par une faible proportion de dioxanne présent lors de la synthèse.

([2]) (*a*) J. JULLIEN, J. A. MARTIN et R. RAMANADIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 171; (*b*) R. RAMANADIN, *Thèse Ing.-Doc.*, Orsay, 1964; (*c*) A. ARANDA, J. JULLIEN, J. A. MARTIN et. R. RAMANADIN, *Symp. N. M. R. in Chem.*, Cagliari, 1964.

(3) R. J. ABRAHAM et L. CAVALLI, *Mol. Phys.*, 9, 1965, p. 67.

(4) M. L. HUGGINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4123.

(5) J. R. CAVANAUGH et B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1099.

(6) P. LASZLO et P. VON R. SCHLEYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 87.

(7) Dans le fluorure de cyclohexyle (8) : $J_t \simeq 43,5$ et $J_g < 4$ Hz; dans le 1.1-difluorocyclohexane (9) : $J_t = 34,3$ et $J_g < 12$ Hz; dans des stéroïdes fluorés nos mesures (10) ont donné $42 < J_t < 48$ et $J_g < 10$ Hz.

(8) F. A. BOVEY, E. W. ANDERSON, F. P. HOOD et R. L. KORNEGAY, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3099.

(9) J. JONAS, A. ALLERHAND et N. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3396.

(10) J. A. MARTIN, J. LEVISALLES, J. JACQUESY et M. C. CHAUVIN, Résultats non publiés.

(11) P. J. KRUEGER et H. D. METTEE, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 326.

(12) R. J. ABRAHAM et K. G. R. PACHLER, *Mol. Phys.*, 7, 1964, p. 165.

(*Institut d'Électronique,*
Bât. 220, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption synergique d'oxygène et d'hydrogène sur l'oxyde de zinc.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Beaufils** et **Jean-Pierre Bonnelle**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours d'une étude sur la chimisorption de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc, nous avons constaté que la présence d'oxygène modifiait profondément la réactivité de l'hydrogène et réciproquement. De tels effets synergiques ont déjà été signalés pour l'adsorption d'autres couples de gaz [(1), (2), (3)]. Ces effets présentent un grand intérêt en raison des informations qu'ils peuvent fournir sur les étapes des réactions catalytiques autres que l'adsorption et la désorption des réactifs et produits. Nous nous sommes donc efforcés de confirmer ce phénomène et de décrire ses conditions d'apparition et ses propriétés cinétiques.

L'adsorption est détectée par l'augmentation de masse de l'oxyde de zinc mesurée par une balance enregistreuse « Electrono I Sartorius ». La symétrie de la balance et des accessoires permet d'éliminer les corrections nécessitées par la poussée d'Archimède, la convection thermique, la présence de courants gazeux (4). On peut faire passer dans l'enceinte de la balance de l'oxygène ou de l'azote contenant 0,0005 à 1 % d'oxygène et 0 à 2 % d'hydrogène. La teneur en eau de tous ces gaz est inférieure à 2.10^{-6}.

L'oxyde de zinc est préparé par décomposition dans l'oxygène de carbonate basique de zinc (4). On place dans la balance un échantillon de 120 à 350 mg et on le maintient à 420°C sous oxygène jusqu'à obtention d'une masse constante. Ce traitement de stabilisation dure au moins 24 h. Après chacune des expériences d'adsorption synergique, un traitement à la même température et pendant environ 12 h sous oxygène ou sous azote permet de retrouver la même masse. Cette régénération du solide diminue sensiblement l'aire spécifique qui décroît en partant de 24 m^2/g pour se stabiliser vers 14 m^2/g.

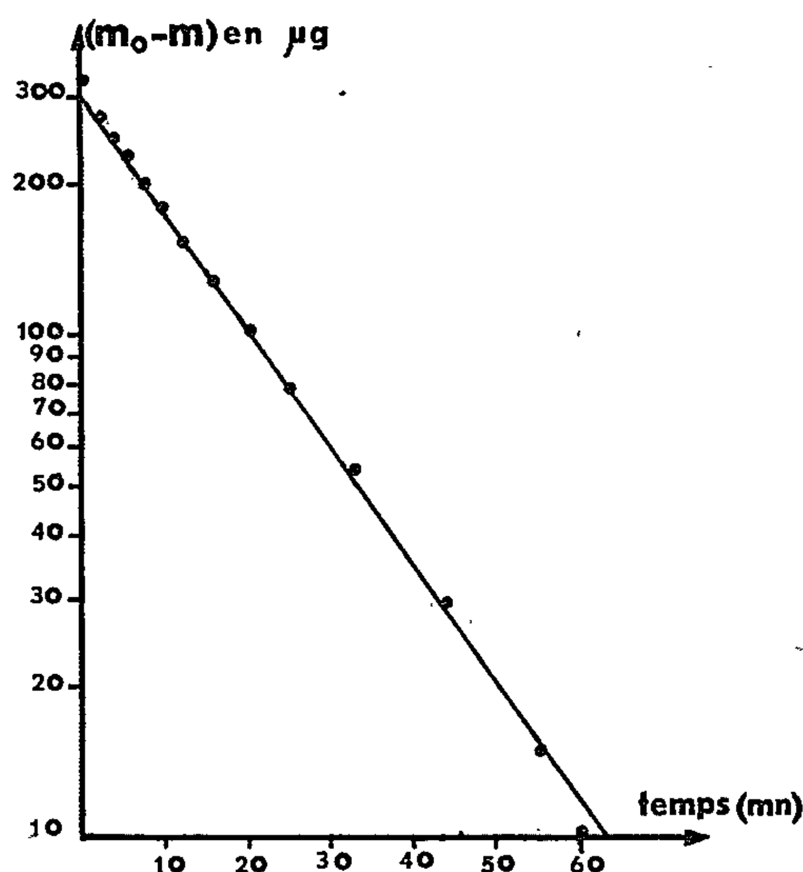
A des températures comprises entre 175 et 315°C, la réduction de l'oxyde suivie de vaporisation du zinc ne se manifeste pas puisqu'elle n'est mesurable qu'à partir de 330°C en présence d'hydrogène à la pression atmosphérique. On constate alors :

1° En présence d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène dilué dans l'azote, la masse de l'échantillon croît rapidement et tend vers une limite.

2° La masse de l'échantillon croît très lentement (5 μg/h) en présence d'hydrogène dilué dans l'azote. La vitesse de cette adsorption ne dépend ni de la pression d'hydrogène ni de la température et tend vers la même limite que dans le cas 1°. Nous pensons donc qu'il s'agit du même phénomène qu'en 1°, mais que sa vitesse est limitée par l'apport d'oxygène dont l'azote utilisé contient moins de 5.10^{-6}.

3° La masse de l'échantillon en présence d'oxygène dilué ou non dans l'azote ne varie pas, même après exposition de l'oxyde de zinc à l'hydrogène, à condition de purger soigneusement à l'azote avant d'introduire l'oxygène.

Nous avons vérifié, en faisant passer dans un humidimètre électrolytique C. E. C. les gaz sortant de la balance, qu'aucune partie de la balance ne pouvait, dans les conditions de l'expérience, catalyser la formation d'eau à partir d'oxygène et d'hydrogène. La prise de masse de l'échantillon correspond donc bien à une adsorption synergique et non à une adsorption d'eau.



Lors de l'adsorption synergique, la formation d'eau n'est pas décelable au début mais devient appréciable en fin d'adsorption. Elle est d'autant plus importante que la température est plus élevée. Sa mesure n'est pas une détermination de l'activité catalytique vraie de l'oxyde de zinc dans la réaction d'oxydation de l'hydrogène car elle est certainement contrôlée par la diffusion de la vapeur d'eau. On note simplement que la vitesse de désorption d'eau est beaucoup plus faible que la vitesse d'adsorption synergique. Cette désorption d'eau ne gêne donc l'étude de l'adsorption synergique que vers la fin de l'adsorption. La présence de vapeur d'eau dans la phase gazeuse favorise une réadsorption de l'eau qui semble indépendante de l'adsorption synergique et qui a pour effet de rendre la limite d'adsorption synergique imprécise.

Étude cinétique. — Si nous supposons que, à température fixe et pour des pressions d'oxygène et d'hydrogène déterminées, la vitesse d'adsorption ne dépend que du nombre de sites inoccupés, nous obtenons une loi cinétique de la forme

$$\log (M_0 - M) = kt + \text{Cte},$$

où M est la masse adsorbée au temps t et M_0 la masse adsorbée quand tous les sites sont occupés.

La valeur de M_0 ne peut être déterminée expérimentalement en raison des phénomènes de désorption et réadsorption d'eau que nous avons signalés. On ajuste par tâtonnements la valeur de M_0 pour que les points expérimentaux soient alignés dans la représentation de $\log(M_0 - M)$ en fonction de t. M_0 est ainsi déterminée à $\pm 5\ \mu g$ près. La valeur de M_0 est inférieure de 10 % environ à la limite expérimentale d'adsorption. Une telle représentation est donnée sur la figure. Les résultats obtenus en début d'adsorption ne vérifient pas la loi cinétique parce que les pressions d'hydrogène et d'oxygène ne sont pas encore stabilisées. Les résultats obtenus en fin d'adsorption ne vérifient pas la loi cinétique en raison des effets dus à l'eau.

En déterminant l'aire spécifique d'un échantillon soumis exactement aux mêmes traitements d'adsorption et de régénération, on vérifie que M_0 est proportionnel à l'aire de l'échantillon. M_0 est donc bien caractéristique de la capacité d'adsorption synergique de l'oxyde de zinc.

La méthode gravimétrique ne permet pas de déterminer la composition de l'adsorbat. Des expériences sont en cours dans ce but. Si l'on admet que cette composition est H_2O, on trouve que la surface recouverte par une « molécule » H_2O, déduite de M_0, est égale à 40 Å².

La constante k est une constante de vitesse. Pour vérifier que la vitesse d'adsorption n'est pas ralentie par des phénomènes de diffusion, nous avons vérifié que la valeur de la constante k, dans les mêmes conditions de température et de pression d'oxygène et d'hydrogène, était indépendante de la masse de l'échantillon entre 120 et 350 mg, donc indépendante de l'épaisseur de l'échantillon dans la nacelle. La vitesse d'adsorption est donc bien proportionnelle à la masse de l'échantillon, ce qui ne serait pas vérifié si elle était limitée par la diffusion.

La constante de vitesse dépend de la température et des pressions d'oxygène et d'hydrogène. Pour des pressions d'oxygène et d'hydrogène égales respectivement à 0,005 et 0,01 atmosphère, l'énergie d'activation est égale à 10 kcal/mole. A 300°C, les ordres par rapport à l'oxygène et à l'hydrogène sont respectivement 0,35 et 0,9. A partir de 250°C, l'ordre par rapport à l'hydrogène semble décroître notablement quand la température décroît.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) J. C. Ghosh et M. V. C. Sastri, *Current Sc.*, 20, 1951, p. 316; J. C. Ghosh, M. V. C. Sastri et T. S. Viswanathan, *Bull. Nat. Inst. Sc.* (India), 12, n° 1, 1959, p. 15; J. C. Ghosh, M. V. C. Sastri et K. A. Kini, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 2463; M. V. C. Sastri et T. S. Viswanathan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3967.

(2) K. Tamaru, *Actes Congrès international Catalyse*, 2, Paris, 1, 1960, p. 325 (Éditions Technip, Paris, 1961).

(3) K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1963, p. 979.

(4) J. P. Beaufils, J. P. Bonnelle et B. Gras, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1005.

(*Laboratoire de Chimie générale*
de la Faculté des Sciences de Lille,
103, *rue Barthélémy-Delespaul, Lille, Nord*
et *Fonds de Développement*
de la Recherche scientifique et technique,
Délégation générale à la Recherche scientifique et technique,
Comité de Conversion des Énergies.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et de l'oxyde de lanthane dans certains chlorures et fluorures fondus.* Note (*) de M. **Pierre Mergault** et Mme **Marylis Duffault-Devred**, présentée par M. Paul Pascal.

Les oxydes de lanthane La_2O_3 anhydre et hydraté donnent LaOF avec NaF fondu, tout comme l'oxyde de lanthane hydraté avec LiF fondu. De même l'oxyde hydraté réagit un peu avec NaCl et plus encore avec KCl fondus pour donner LaOCl. L'oxyde de lanthane anhydre ou hydraté, ajouté à une solution de CrF_3 dans NaCl, ou KCl, ou NaF, ou LiF fondus, donne soit Cr_2O_3 si CrF_3 est en excès, soit $LaCrO_3$ et parfois Cr_2O_3 si CrF_3 est en défaut. Quand on l'introduit dans une solution de CrF_3 dans NaF fondu, il se forme de plus du $NaLaF_4$.

La dissolution du fluorure de chrome trivalent dans les chlorures de sodium et de potassium et dans les fluorures de sodium et de lithium a déjà été étudiée [(1) à (5)] : dans ces solvants, le fluorure de chrome est soluble et partiellement oxydé en sesquioxyde de chrome par l'oxygène de l'air.

1. Nous avons d'abord étudié l'oxyde de lanthane du commerce (qualité 99,9 %) : nous avons identifié par la méthode Debye-Scherrer aux rayons X, les raies des oxydes de lanthane anhydre et hydraté; d'autres raies ont été attribuées au carbonate de lanthane non répertorié (6). Pour déshydrater et décarbonater cet oxyde nous avons opéré, après quelques essais peu satisfaisants, de la façon suivante : on place dans un four électrique un creuset en silice contenant 1 à 2 g d'oxyde de lanthane; on porte à 1000°C pendant 1 h en remuant de temps en temps l'oxyde avec une spatule en acier inoxydable. Dès qu'on le peut, après que le four a commencé de se refroidir, on met l'oxyde dans un tube à essais, on ferme avec un bouchon de liège et l'on trempe dans la paraffine fondue pour rendre hermétique.

2. Nous avons ensuite préparé du chromite de lanthane pour en établir un radiogramme de référence puisque les raies n'en sont pas répertoriées (6) : nous l'avons obtenu par la méthode de Wold et Ward [(7), (8)] qui consiste à chauffer à l'air vers 1000°C un mélange intime des sesquioxydes de chrome et de lanthane. Les raies obtenues sont en accord avec celles qu'on calcule en prenant successivement $a = 3{,}90$ Å puis $a = 7{,}76$ Å (9) : des raies sont dédoublées, même parmi les raies directes, ce qui provient de la déformation pseudo-cubique de la maille.

3. Nous avons ensuite essayé de dissoudre les oxydes de lanthane hydraté et anhydre dans les solvants utilisés, chlorures de sodium et de potassium, fluorures de sodium et de lithium. Les oxydes de lanthane introduits dans un de ces sels fondus précipitent plus ou moins au fond du bain. Dans tous les radiogrammes obtenus, on a trouvé les raies de l'oxyde de lanthane parfois hydraté, parfois anhydre, parfois les deux, ainsi que des raies dont certaines purent être attribuées au carbonate de lanthane.

Des réactions entre l'oxyde et le solvant ont été mises en évidence : ainsi dans l'essai de dissolution de l'oxyde de lanthane hydraté dans NaCl et dans KCl fondus, il se forme de l'oxychlorure de lanthane LaOCl (trois raies seulement apparaissent sur le radiogramme pour NaCl et beaucoup plus pour KCl). On peut supposer que LaOCl se forme par l'intermédiaire du chlorure de lanthane anhydre ou hydraté puisque ce dernier corps chauffé à l'air conduit à l'oxychlorure (7).

L'oxyde de lanthane anhydre ne réagit pas avec les chlorures de sodium ou de potassium. Par contre, quand on met de l'oxyde de lanthane hydraté dans le fluorure de lithium, ou quand on ajoute de l'oxyde de lanthane anhydre ou hydraté à du fluorure de sodium, il y a formation d'oxyfluorure LaOF dont on trouve toutes les raies dans le cas de LiF et seulement quelques raies dans le cas de NaF. L'oxyfluorure de lanthane se formerait par l'intermédiaire du fluorure de lanthane.

4. Les oxydes de lanthane anhydre et hydraté ont alors été ajoutés à des solutions de fluorure de chrome dans les divers solvants fondus. On peut distinguer deux cas :

a. Cas d'un excès d'oxyde de lanthane. — Les bains obtenus ont tous à peu près le même aspect : partie supérieure blanche ou vert clair, soluble dans l'eau, et partie inférieure comportant deux zones, l'une en haut est d'un vert franc, l'autre en dessous est vert gris ou vert olive avec de petites inclusions blanches. Dans cette dernière partie, on a mis en évidence, quels que soient le solvant et l'oxyde de lanthane utilisés de l'oxyde, du chromite, et de l'oxyfluorure rhomboédrique de lanthane. Dans les chlorures de sodium et de potassium, il semble qu'on obtienne un peu moins de chromite avec l'oxyde anhydre qu'avec l'oxyde hydraté. Le chromite se forme toujours en assez grande quantité quand on emploie le fluorure de sodium comme solvant. De plus :

— quand le solvant est NaCl et avec l'oxyde de lanthane hydraté, il se forme LaOCl et du carbonate de lanthane (rappelons que le creuset est en graphite et que ce carbonate est déjà présent dans l'oxyde de lanthane hydraté); avec l'oxyde anhydre, trois raies du sesquioxyde de chrome sont présentes sur le radiogramme;

— quand le solvant est KCl et quel que soit l'oxyde de lanthane employé, les radiogrammes des poudres (lavées à HCl fumant) contiennent des raies de Cr_2O_3; en plus, avec l'oxyde hydraté, on identifie du fluorure de lanthane hydraté et six raies de LaOCl;

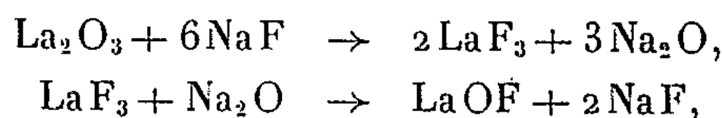
— quand le solvant est NaF et avec l'oxyde hydraté; on a des raies de Cr_2O_3 et des raies de $NaLaF_4$.

b. Cas d'un défaut d'oxyde de lanthane. — Lorsqu'on utilise NaCl et KCl comme solvant et de l'oxyde hydraté, les bains ont une partie supérieure blanchâtre et une partie inférieure vert bouteille. Les autres bains sont

uniformément verts. Ils contiennent tous du sesquioxyde de chrome et de l'oxyfluorure de lanthane qui est tantôt rhomboédrique (expériences utilisant oxyde hydraté et NaCl ou oxyde anhydre et NaF), tantôt quadratique (oxyde hydraté dans LiF), tantôt sous ces deux formes dans le même bain (oxyde anhydre et NaCl). Ils renferment aussi du fluorure LaF_3, $1/2\ H_2O$, sauf ceux obtenus avec le chlorure et le fluorure de sodium et l'oxyde anhydre.

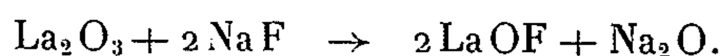
Du chromite de lanthane se forme dans certains cas : oxyde anhydre dans NaF, oxyde hydraté avec LiF et peut-être avec NaCl.

5. *Conclusions.* — Les oxydes de lanthane anhydre et hydraté ne sont que partiellement solubles dans les chlorures de sodium ou de potassium ou dans les fluorures de sodium ou de lithium fondus. L'oxyde hydraté doit être assez soluble dans NaCl puisque l'aspect du bain ne laisse apparaître que peu d'oxyde ([10]) et il semble plus soluble dans LiF que dans NaF; il paraît aussi plus soluble que l'oxyde anhydre dans KCl. Il y a de plus des réactions entre l'oxyde de lanthane et les solvants étudiés qui conduisent à l'oxychlorure ou à l'oxyfluorure de lanthane, sans doute par l'intermédiaire du chlorure ou du fluorure de lanthane respectivement. On aurait ainsi successivement :



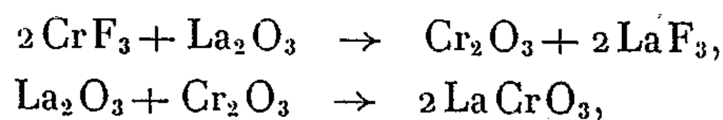
$$La_2O_3 + 6\,NaF \rightarrow 2\,LaF_3 + 3\,Na_2O,$$
$$LaF_3 + Na_2O \rightarrow LaOF + 2\,NaF,$$

ou bien encore, directement :



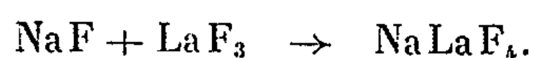
$$La_2O_3 + 2\,NaF \rightarrow 2\,LaOF + Na_2O.$$

L'oxyde de lanthane anhydre ou hydraté, bien que peu soluble dans les solvants étudiés, l'est tout de même plus que le sesquioxyde de chrome car ce dernier précipite toujours lorsque l'oxyde de lanthane est en défaut par rapport au fluorure de chrome dissous. Il y a une ionisation, au moins partielle, de la partie soluble d'oxyde de lanthane. De plus, quand cet oxyde est en excès, le sesquioxyde de chrome formé s'unit toujours à l'oxyde de lanthane restant pour donner du chromite de lanthane : dans certains cas l'affinité des deux oxydes l'un pour l'autre est faible, ce qui se traduit par la coexistence dans le même bain des deux oxydes; c'est le cas avec les oxydes de lanthane anhydre et hydraté dans KCl, avec l'oxyde hydraté dans NaF et avec l'oxyde anhydre dans NaCl. Le schéma réactionnel proposé est le suivant :



$$2\,CrF_3 + La_2O_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 2\,LaF_3,$$
$$La_2O_3 + Cr_2O_3 \rightarrow 2\,LaCrO_3,$$

puisque les deux stades de la réaction ont pu être mis en évidence dans la plupart des cas. Avec le fluorure de sodium, on a une réaction complémentaire aboutissant au fluorure double de lanthane et de sodium :



$$NaF + LaF_3 \rightarrow NaLaF_4.$$

Avec le fluorure de lithium comme solvant et un défaut d'oxyde de lanthane hydraté, du chromite de lanthane se forme et il reste dans le bain du fluorure de chrome n'ayant pas réagi, ce qui montre que, dans ce cas, les deux réactions ci-dessus ont lieu simultanément : ceci peut s'expliquer ou bien par l'affinité des deux oxydes dans ce milieu, ou bien par une solubilité du chromite de lanthane plus faible que celle du sesquioxyde de chrome dans le bain.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) P. Mergault, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 703.
(2) P. Mergault et J. C. Sacerdot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1040.
(3) P. Mergault et R. Jacoud, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1637.
(4) P. Mergault et P. Laizeau, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3403.
(5) P. Mergault et J. Martin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3060.
(6) *Index to the X-Ray Powder Data File*, A. S. T. M., 1962.
(7) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, VII, fasc. 2, rédigé par M. Bouissières, Mme Gaume-Mahn, Mlle Henry la Blanchetais, MM. Loriers et Trombe.
(8) A. Wold et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1, no 76, 1954, p. 1029.
(9) F. Bertaut et F. Forrat, *J. Phys. Rad.*, 17, no 23, 1956, p. 129.
(10) Harrison, *Thèse*, Paris, 1955.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur de nouvelles frontières du domaine de la wüstite solide et les trois points triples qui en résultent à* 910°C. Note (*) de M. **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le diagramme de la wüstite solide récemment proposé [1], la détermination des frontières wüstite-fer et wüstite-magnétite a été fondée sur les mesures de P. Raccah [2] et quelques mesures complémentaires [3]. Le tracé de ces frontières a été extrapolé au-dessous de 779°C pour la première et au-dessous de 860°C pour la seconde.

Pour diminuer l'importance de ces extrapolations, M. Claude Carel a effectué de nouvelles mesures [4] en utilisant comme indication de changement de phase, la variation de pente du dilatogramme enregistré d'un échantillon de wüstite soumis à une atmosphère oxydoréductrice de gaz carbonique et d'oxyde de carbone de composition définie, au cours d'un refroidissement produit à vitesse constante.

Sur la frontière wüstite-fer, le logarithme décimal l'_0 de la pression d'oxygène (en atm) en équilibre avec les deux phases solides a les valeurs suivantes aux températures Celsius θ correspondantes :

θ (°C)	723.	659.	646.
l'_0	−20,905	−22,868	−23,283

Sur la frontière wüstite-magnétite, le logarithme décimal l'_1 de la pression d'oxygène (en atm) en équilibre avec les deux phases solides a les valeurs suivantes aux températures Celsius θ correspondantes :

θ (°C)	937.	773.	700.	624.
l'_1	−14,077	−18,394	−20,865	−23,790

Sur les deux frontières, ces nouvelles mesures sont en excellent accord avec celles qui ont été utilisées antérieurement [3].

Toutes les équations données ci-dessous ont été déterminées par la méthode des moindres carrés et les intervalles de confiance avec lesquels elles permettent de calculer l'_0 ou l'_1 sont indiqués pour le seuil de probabilité usuel de 0,05.

1. Frontière entre la wüstite et le fer solide. — L'ensemble de nos 18 mesures antérieures [3] et des trois mesures ci-dessus peut être partagé en deux sous-ensembles. Le premier, constitué par les 14 mesures effectuées entre 1322 et 910°C [*cf.* [3], tableau VII, p. 16] correspond à l'équilibre entre la wüstite et le fer γ. Le second, constitué par les trois mesures ci-dessus et les quatre mesures antérieures effectuées entre 871 et 779°C (*cf.* même référence), correspond à l'équilibre entre la wüstite et le fer α.

A. *Frontière entre la wüstite et le fer* γ. — Le coefficient de corrélation linéaire entre $l'_{0\gamma}$ et $1/T$ vaut 0,999 896. La frontière peut donc être représentée par l'équation suivante :

$$(1) \qquad l'_{0\gamma} = -27\,214\,T^{-1} + 6{,}586$$

dans laquelle T désigne la température absolue. Elle permet de calculer $l'_{0\gamma}$ avec un intervalle de confiance $\Delta l'_{0\gamma} = \pm 0{,}071$.

Une approximation un peu meilleure est donnée par l'équation suivante où intervient en outre le logarithme décimal de T :

$$(2) \qquad l'_{0\gamma} = -32\,030\,T^{-1} - 8{,}1084 \log T + 35{,}5554.$$

Elle donne $l'_{0\gamma}$ avec un intervalle de confiance $\Delta l'_{0\gamma} = \pm 0{,}063$. A 910°C, on trouve $l'_{0\gamma} = -16{,}437$, l'expérience ayant donné $-16{,}454$.

B. *Frontière entre la wüstite et le fer* α. — Le coefficient de corrélation linéaire entre $l'_{0\alpha}$ et $1/T$ étant encore plus proche de l'unité, il vaut 0,999 986, la représentation linéaire est très satisfaisante

$$(3) \qquad l'_{0\alpha} = -28\,470\,T^{-1} + 7{,}690$$

et donne $l'_{0\alpha}$ avec un intervalle de confiance de $\Delta l'_{0\alpha} = \pm 0{,}036$. A 910°C elle donnerait $l'_{0\alpha} = -16{,}376$.

Néanmoins, l'équation suivante est un peu meilleure :

$$(4) \qquad l'_{0\alpha} = -30\,699\,T^{-1} - 5{,}0260 \log T + 25{,}0040,$$

car elle donne $l'_{0\alpha}$ avec un intervalle de confiance de $\pm 0{,}030$ seulement. A 910°C elle fournit $l'_{0\alpha} = -16{,}391$.

C. *Discussion.* — La comparaison statistique des coefficients de $1/T$ dans les équations (1) et (3) donne une probabilité très inférieure à 0,001 pour que les deux ensembles de points puissent être représentés par une seule équation de même type : la variable t de Student-Fisher vaut 7,527 pour 17 degrés de liberté, au lieu de 3,965 au seuil de probabilité de 0,001.

Les dérivées $dl'_{0\gamma} : d(T^{-1})$ et $dl'_{0\alpha} : d(T^{-1})$ calculées à partir des équations (2) et (4) valent respectivement $-27\,863$ et $-28\,117$ à 910°C. En les multipliant par 4,576, on obtient l'enthalpie d'oxydation du fer γ ou du fer α à partir d'une mole d'oxygène [5] : on obtient ainsi $-127\,501$ cal pour le fer γ et $-128\,117$ cal pour le fer α. Or, si la wüstite était identique de part et d'autre de 910°C, sur la frontière avec le fer γ ou α, la différence entre ces deux enthalpies d'oxydation devrait être *beaucoup plus faible* (420 cal, environ) *et de sens contraire.* Il en résulte que l'isotherme de 910°C partage en deux sous-domaines distincts non seulement le champ d'existence du fer, mais le domaine d'existence de la wüstite solide, contrairement à ce que nous avions admis avec tous les auteurs antérieurs.

Ce fait explique la différence notée ci-dessus, à 910°C, entre $l'_{0\gamma} = -16{,}437$ lorsque coexistent le fer γ, le fer α et la wüstite de haute température

(point triple I) et $l'_{0\alpha} = -16{,}391$ lorsque coexistent le fer α et les deux espèces de wüstite de haute et basse température (point triple II).

Le comportement singulier de la wüstite entre 900 et 800°C, mis en évidence par P. Raccah [2], aurait pu suggérer une telle distinction entre les deux espèces de wüstite de part et d'autre de l'isotherme de 910°C. Si celles-ci constituent deux phases distinctes, il est évident que leur coexistence avec les deux variétés de fer et la phase gazeuse est impossible car le système ainsi formé, à deux constituants indépendants, aurait une variance égale à -1. L'existence des deux points triples que nous proposons pallie cette difficulté.

2. Frontière entre la wüstite et la magnétite solides. — L'ensemble des dix mesures antérieurement données [3] et des quatre mesures ci-dessus est remarquablement homogène. Le coefficient de corrélation linéaire entre l'_1 et $1/T$ est égal à 0,999 976 et l'équation simple

$$l'_1 = -33\,570\,T^{-1} + 13{,}652 \tag{5}$$

donne l'_1 avec un intervalle de confiance égal à $\Delta l'_1 = \pm 0{,}060$.

Cependant, on obtient une précision un peu supérieure en faisant intervenir la température absolue et son logarithme décimal selon

$$l'_1 = -52\,597{,}4\,T^{-1} - 76{,}3671 \log T + 0{,}014\,2740\,T + 247{,}527. \tag{6}$$

Cette équation donne l'_1 avec un intervalle de confiance $\Delta l'_1 = \pm 0{,}052$.

La dérivée $dl'_1 : d(T^{-1})$ est donnée par l'équation suivante :

$$dl'_1 : \ d(T^{-1}) = -52\,597{,}4 + 33{,}1658\,T - 0{,}014\,2740\,T^2. \tag{7}$$

Le discriminant du trinome en T étant négatif, cette dérivée ne s'annule pas et est négative : l'_1 décroît quand $1/T$ croît. Par contre, la dérivée seconde $d^2 l'_1 : (dT^{-1})^2$ s'annule pour $T = 1162°K$ ou 889°C. La courbe représentant l'_1 en fonction de T^{-1} possède un point d'inflexion au voisinage de 910°C : sa concavité est tournée vers le haut au-dessus de 889°C et vers le bas, en dessous. Ce résultat explique le succès de la forme linéaire (5) peu différente de l'équation de la tangente au point d'inflexion et le demi-échec d'une équation unique du type (2) constaté naguère [3].

Est-il nécessaire de partager les mesures en deux groupes comme sur la frontière wüstite-fer ? En représentant chaque groupe par une équation du type (5), on trouve une probabilité de 0,60 pour que les deux groupes soient confondus, en comparant statistiquement les deux coefficients de T^{-1} : cette séparation ne s'impose donc pas. D'autre part, au-dessous de 910°C, le calcul donne

$$l'_{1a} = -37\,717\,T^{-1} - 9{,}0667 \log T + 45{,}0187, \tag{8}$$

et, au-dessus de 910°C,

$$l'_{1b} = -19\,335\,T^{-1} + 25{,}4232 \log T - 76{,}4830. \tag{9}$$

L'équation (8) donne l'_{1a} avec un intervalle de confiance $\Delta l'_{1a} = \pm 0{,}048$ et l'équation (9) l'_{1b} avec un intervalle de confiance $\Delta l'_{1b} = \pm 0{,}058$. A 910°C, l'équation (6) donne $l'_1 = -14{,}724$, l'équation (8), $l'_{1a} = -14{,}725$ et l'équation (9), $l'_{1b} = -14{,}702$. L'écart entre ces valeurs n'est pas significatif et leur valeur moyenne $-14{,}717$ correspond à la pression d'oxygène en équilibre avec la magnétite et les deux wüstites de haute et basse température au point triple III de 910°C.

3. Température du point triple de G. Chaudron. — C'est la température pour laquelle $l'_1 = l'_{0\alpha}$ ou encore celle pour laquelle $l'_{1a} = l'_{0\alpha}$. La première de ces équations donne T = 863°K, soit 590°C et la seconde, la même valeur. Cette valeur est confirmée par les expériences de M. Joël Bonneté ([6]) qui situent cette température entre 580 et 600°C.

4. Conclusion. — Les résultats précédents exigent que soient repris le diagramme général de la wüstite surtout aux températures inférieures à 910°C et la détermination des grandeurs thermodynamiques de ce corps : ce travail est en cours et sera publié prochainement.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) P. Vallet et P. Raccah, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3679.
([2]) P. Raccah, *Thèse*, série B, n° d'ordre 8, n° de série 7, juin 1962, Rennes.
([3]) P. Vallet et P. Raccah, *Rev. Métall.* (Mém. Scient.), 62, 1965, p. 1.
([4]) C. Carel, *Thèse*, en préparation.
([5]) P. Vallet, C. Carel et P. Raccah, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4028.
([6]) J. Bonneté, Communication privée.

(*Laboratoire de Chimie générale A, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pertes électriques spécifiques du méthanol et de l'éthanol, ioniquement purs* (50 Hz - 30 MHz). Note (*) de MM. **Serge Barret, Georges Brière, Noël Félici** et **Gérard Pierre**, transmise par M. Louis Néel.

L'angle de perte du méthanol et de l'éthanol est mesuré entre 50 Hz et 30 MHz après désionisation de ces liquides. Aux basses fréquences, sa valeur correspond bien à la résistivité mesurée en tension continue. Aux fréquences plus élevées, on trouve un temps de relaxation des dipôles qui est en parfait accord avec les mesures effectuées autour de la résonance.

Du fait de leur ionisation naturelle, les alcools possèdent une constante d'autoprotolyse définie et doivent présenter une conductibilité spécifique responsable des pertes électriques aux basses fréquences (0-20 kHz).

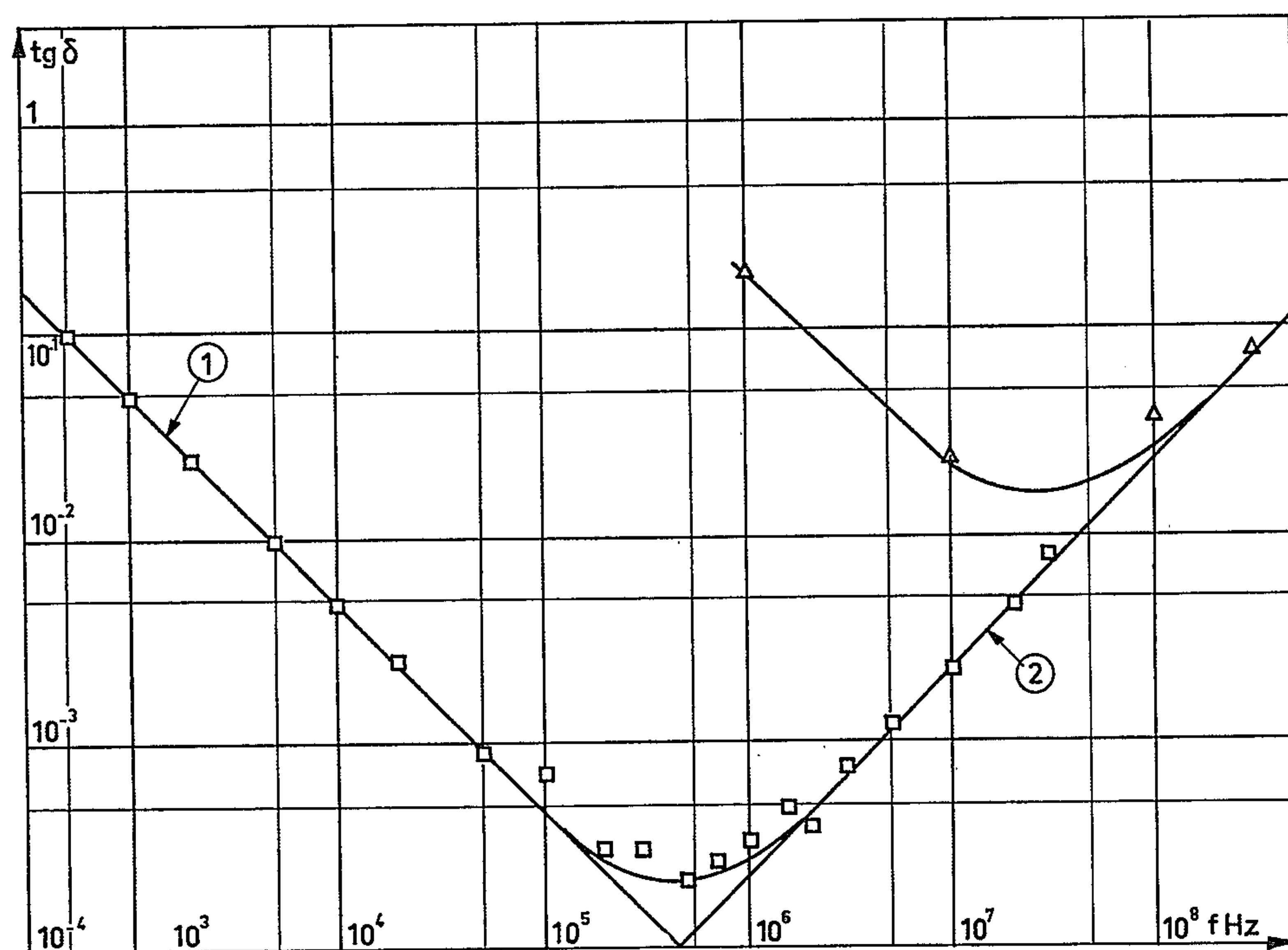


Fig. 1. — Variation de la tangente de l'angle de pertes du méthanol en fonction de la fréquence.
□ méthanol désionisé (ρ = 1150 MΩ.cm, θ = 26°C);
△ A. von Hippel ([3]) (θ = 25°C).

D'autre part, les pertes dipolaires mesurées autour de la fréquence de résonance (1 à 100 GHz) par de nombreux auteurs [([1]) à ([3])] conduisent aux valeurs du temps de relaxation τ et de la permittivité relative à fréquence infinie ε_∞ caractéristiques du liquide. L'addition des pertes de cha que espèce ([4]) fait prévoir la valeur de la tangente de l'angle de pertes sous

la forme

$$\operatorname{tg}\delta_{\text{spéc.}} = \frac{\sigma}{\varepsilon_s \varepsilon_0 \omega} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}\omega\tau = \frac{a}{\omega} + b\omega, \tag{1}$$

ε_s représente la permittivité statique du liquide, σ sa conductibilité spécifique et ω la pulsation du champ électrique de mesure.

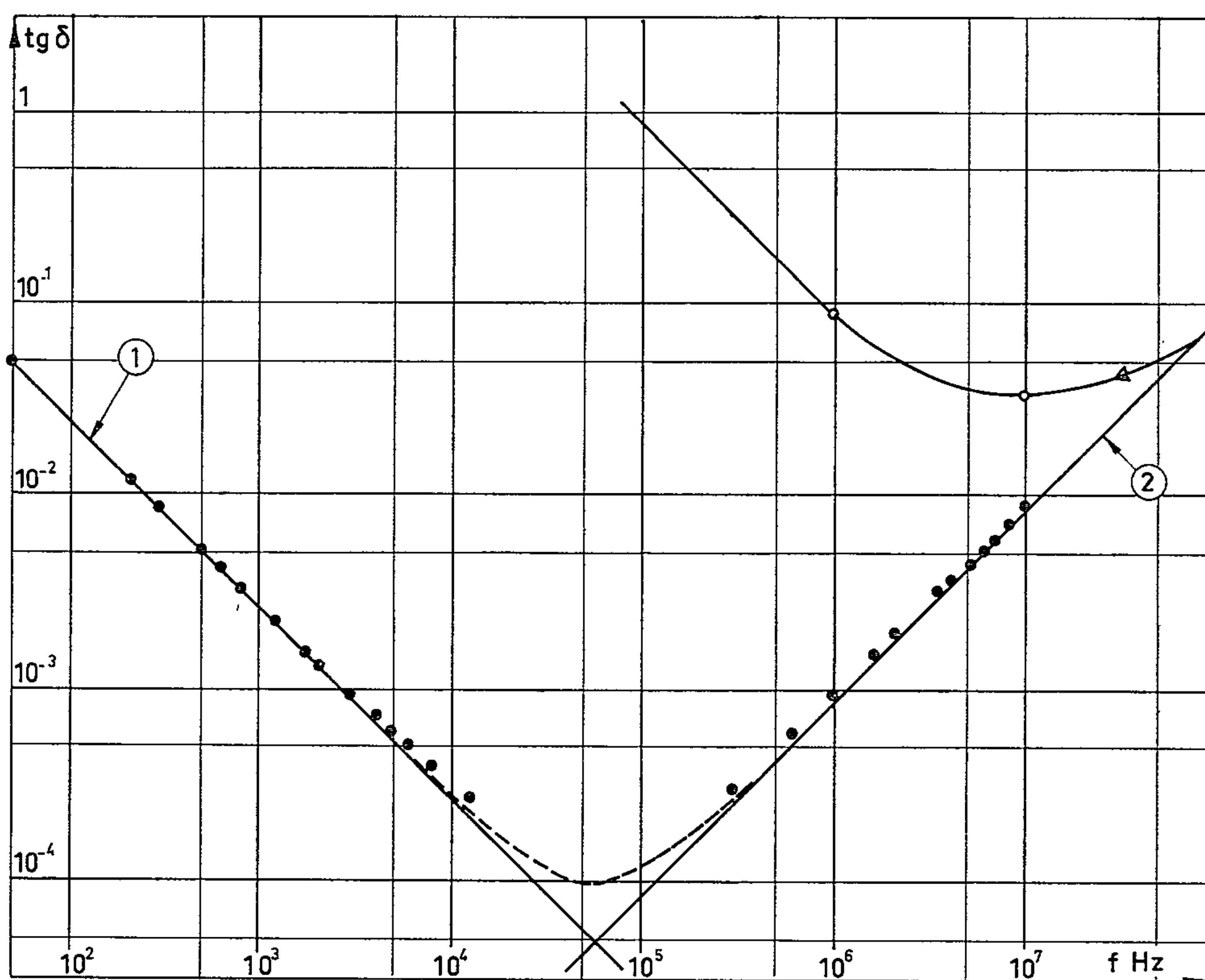


Fig. 2. — Variation de la tangente de l'angle de pertes de l'éthanol en fonction de la fréquence.

● éthanol désionisé (ρ = 32 000 MΩ.cm, θ = 26°C);
○ A. von Hippel (³) (θ = 25°C);
△ S. I. Mizushima (⁸) (θ = 20°C).

Les pertes diélectriques doivent présenter un minimum à une fréquence déterminée pour chaque liquide et déduite de l'expression (1),

$$\operatorname{tg}\delta_m = \frac{2}{\varepsilon_s}\sqrt{\frac{\sigma(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0}} = 2\sqrt{ab}$$

et

$$f_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\sigma}{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\tau}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a}{b}}.$$

Le tableau suivant donne l'ensemble des valeurs numériques spécifiques du méthanol et de l'éthanol et celles des pertes minimales qui s'en déduisent.

$\theta = 25°C$.	ε_s (¹).	ε_∞ (²).	$\sigma \times 10^{11}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$.	$\tau \times 10^{11}$ s.	$tg\,\delta_m \times 10^5$.	f_m (kHz).
CH_3OH.......	32,4	5,2	68 (⁵)	4,8	19,6	388
C_2H_5OH......	24,3	4,2	2,3 (⁶)	16,3	7,58	44,8

A l'aide d'un appareillage déjà décrit [4], nous avons entrepris de vérifier ces considérations par l'étude des variations de tgδ en fonction de la fréquence. La purification ionique des alcools, dont la teneur en eau est maintenue inférieure à 1 °/₀₀ pendant toute la durée des mesures, est effectuée par passage des liquides sur échangeurs d'ions suivi d'électrodialyse à travers des membranes sélectives, et conduit à des conductibilités de $8,7.10^{-10}$ et $3,12.10^{-11}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour le méthanol et l'éthanol à 26°C, différant par excès de moins de 25 % des conductibilités spécifiques moyennes prévues par l'électrométrie.

Les courbes 1 et 2 permettent de déterminer expérimentalement les coefficients a et b de l'expression (1).

	Paramètres calculés d'après ρ limite et τ.		Paramètres expérimentaux		Paramètre calculé d'après ρ réel de l'échantillon.
	a.	$b \times 10^{11}$.	a.	$b \times 10^{11}$.	$\bar{a}'$.
CH_3OH......	238	4,02	314 ± 7	3,90 ± 0,25	303 ± 6
C_2H_5OH.....	10,65	13,5	15,1 ± 0,3	13,5 ± 1	14,5 ± 0,3

Le coefficient expérimental a, lié aux pertes ioniques, diffère de la valeur spécifique mais vérifie bien la valeur calculée a' à partir de la conductibilité réelle. D'autre part, l'identité des valeurs de b mesurées et calculées d'après le temps de relaxation, montre que les pertes électriques, au-delà de la fréquence des pertes minimales, sont uniquement d'origine dipolaire, tandis que les alcools de pureté ionique insuffisante présentent toujours des pertes supplémentaires qui ne proviennent pas de la conduction ionique ni de la relaxation des dipôles.

Nos expériences confirment donc l'intérêt qu'il y a à étudier des liquides aussi purs que possible, les phénomènes diélectriques étant compliqués dans les liquides impurs par une multitude de phénomènes parasites dus à des molécules ou ions étrangers dont la nature et la concentration nous échappent le plus souvent. Ces phénomènes parasites, ici comme dans beaucoup d'autres expériences, ne font que masquer les propriétés véritables du liquide et rendent l'interprétation des résultats expérimentaux plus ou moins illusoire.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(¹) J. P. Poley, *Appl. Sc. Research*, B 4, 1955, p. 337.
(²) E. H. Grant, *Proc. Phys. Soc.*, 70 B, 1957, p. 937.
(³) A. von Hippel, *Les diélectriques et leurs applications*, Dunod, Paris, 1961.
(⁴) G. Brière, N. Felici et J. C. Filippini, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4067.
(⁵) S. Barret, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Grenoble, 1965.
(⁶) G. Brière, B. Crochon et N. Felici, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4458.
(⁷) *Handboock of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co, 1963.
(⁸) S. I. Mizushima cité par P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications Inc., 1929, p. 100.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

CAPILLARITÉ. — *Sur la détermination de la viscosité des mélanges d'acétone et d'alcool éthylique dans l'eau.* Note (*) de M. **Constantin Sălceanu**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'auteur entreprend avec un dispositif propre la mesure de la viscosité des mélanges eau-acétone et eau-alcool éthylique et interprète les courbes obtenues en cherchant la liaison avec la mesure des tensions superficielles des mêmes mélanges.

La méthode avec laquelle nous avons entrepris la mesure de la viscosité des mélanges d'acétone et d'alcool éthylique dans l'eau a été décrite dans une Note antérieure [1]. En étalonnant l'appareil avec trois liquides : eau, benzène et acétone, ayant des coefficients de viscosité assez différents, nos mesures peuvent être appréciées avec une erreur de 0,5 %; elles s'effectuent, à la température ambiante ($t = 20°C$), dans des conditions précises de pression et d'inclinaison du tube capillaire.

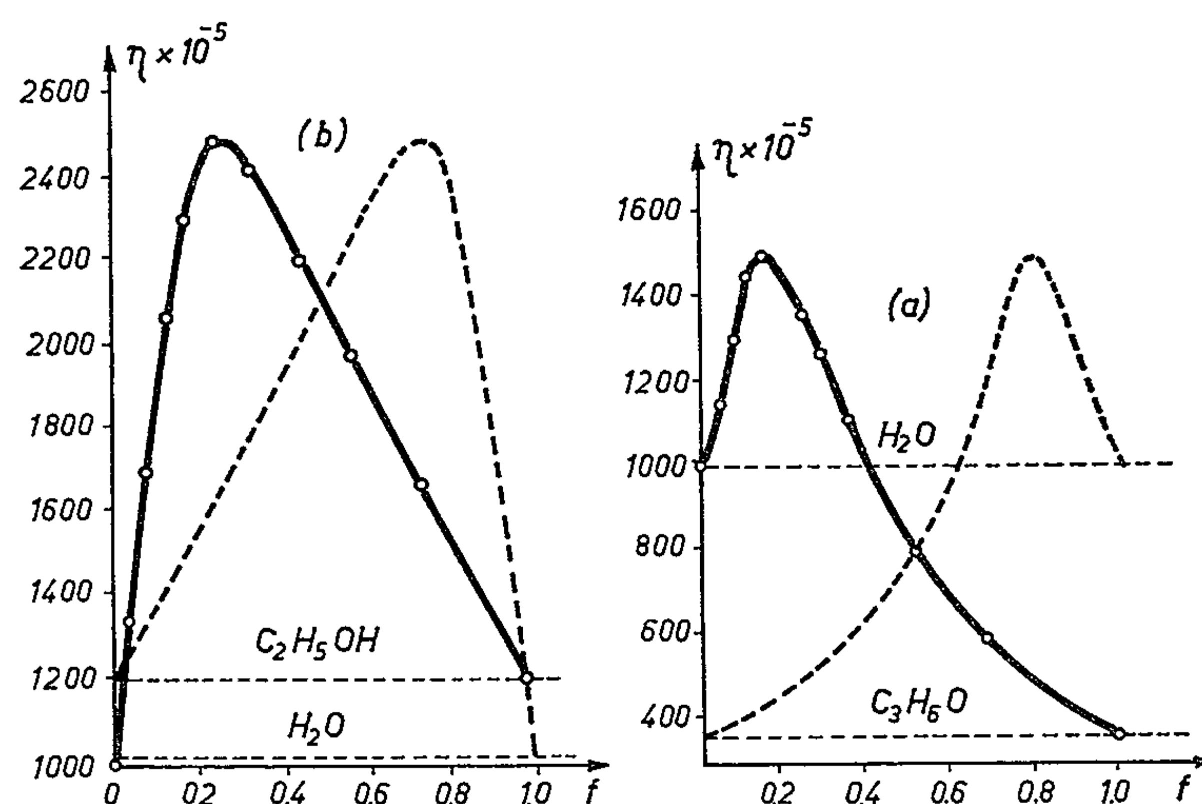


Fig. 1.

Nous représentons, dans la figure 1 *a*, les courbes de la viscosité du mélange binaire eau-acétone rapportées à la fraction molaire de chacun de ses composants. La courbe en trait continu est rapportée à la fraction molaire d'acétone par rapport à l'eau. On s'aperçoit que la courbe des petites quantités d'acétone en mélange dans l'eau, fait monter brusquement le coefficient de viscosité η, jusqu'à un maximum vers la fraction molaire 0,2 de l'acétone. A partir de ce moment, la solution devient plus riche en acétone, après quoi le coefficient de viscosité η tombe jusqu'à la valeur de l'acétone pure.

La branche montante correspond à la formation des molécules associées et elle est accompagnée d'une élévation de la température du mélange. Le maximum de cette branche correspond à une saturation des molécules

d'acétone par les molécules d'eau. Cette saturation se produit pour une fraction molaire bien déterminée ($f \approx 0,2$ acétone). Dorénavant, les molécules d'eau associées avec celles d'acétone deviendront de plus en plus rares, et la courbe de viscosité descendra jusqu'à la valeur de l'acétone pure. Cette variation montre en même temps que dans le processus du mélange eau-acétone, les molécules d'eau, en grand nombre, s'associent avec un petit nombre de molécules d'acétone.

Le fait, soupçonné par nous, d'après lequel beaucoup de molécules d'eau s'associent avec peu de molécules d'acétone, se vérifie aussi dans la deuxième courbe, figurée en pointillés, du même mélange, où le coefficient de viscosité η est rapporté à la fraction molaire de l'eau dans l'acétone. Dans cette deuxième courbe, on voit aisément que peu de molécules d'eau introduites dans l'acétone font monter lentement la valeur du coefficient de viscosité η. Cette courbe présente son maximum vers la fraction molaire $f = 0,8$ et tombe ensuite sur la valeur du coefficient de viscosité de l'eau pure. Sur la branche montante de la courbe en pointillée intervient aussi le phénomène d'échauffement de la solution, produit par l'association des molécules eau-acétone, phénomène qui se déroule plus lentement que dans le premier cas, à cause de petites quantités de molécules d'eau, qui sont introduites graduellement dans le mélange. En conclusion, dans le processus de mélanges des deux liquides, eau et acétone, les molécules d'eau adhèrent plus fortement aux molécules d'acétone, à cause de leur petitesse, rendant supérieur à un le rapport des molécules associées eau-acétone.

Le même phénomène se produit avec les mélanges eau-alcool éthylique, avec la seule différence que, dans ce dernier cas, la valeur du coefficient de viscosité monte jusqu'à 2600.10^{-5} P. Il faut tenir compte qu'elle commence à partir de 1000.10^{-5} P, mais la différence de niveau des viscosités pour les deux mélanges reste à peu près la même (voir *fig.* 1 *b*).

Nous attribuons le phénomène d'association entre les molécules d'eau mélangées avec les molécules, respectivement d'acétone et d'alcool éthylique, à un processus d'adsorption entre ces deux catégories de molécules. D'après Gibbs, l'adsorption d'une solution par un adsorbant est donnée par la formule

$$a = \frac{C}{RT}\frac{\partial\gamma}{\partial C}$$

qui exprime le nombre a des moles de substance dissoute, adsorbés par l'unité de surface, en fonction de la concentration, en moles, de la substance dissoute et du gradient entre la variation de la tension superficielle du liquide qui sert comme disolvant par rapport à la concentration. Le nombre des moles de substance dissoute adsorbés par l'unité de surface de l'adsorbant étant difficilement abordable par l'expérience, nous avons pensé faire un raccordement entre la variation du coefficient de vis-

cosité η et la variation de la tension superficielle des mêmes mélanges, considérés par rapport aux fractions molaires correspondantes. Nous avons donc construit les courbes de variation de la tension superficielle en fonction de la fraction molaire pour les solutions d'acétone et d'alcool éthylique dans l'eau, que nous représentons dans la figure 2.

Elle montre que les deux variations du coefficient γ de la tension superficielle, en fonction de leurs fractions molaires (f) sont presque identiques pour les solutions binaires eau-acétone et eau-alcool éthylique. Leurs courbes se superposent à peu près. Elles se détachent un petit peu vers la fraction molaire $f = 1$ de chaque composant.

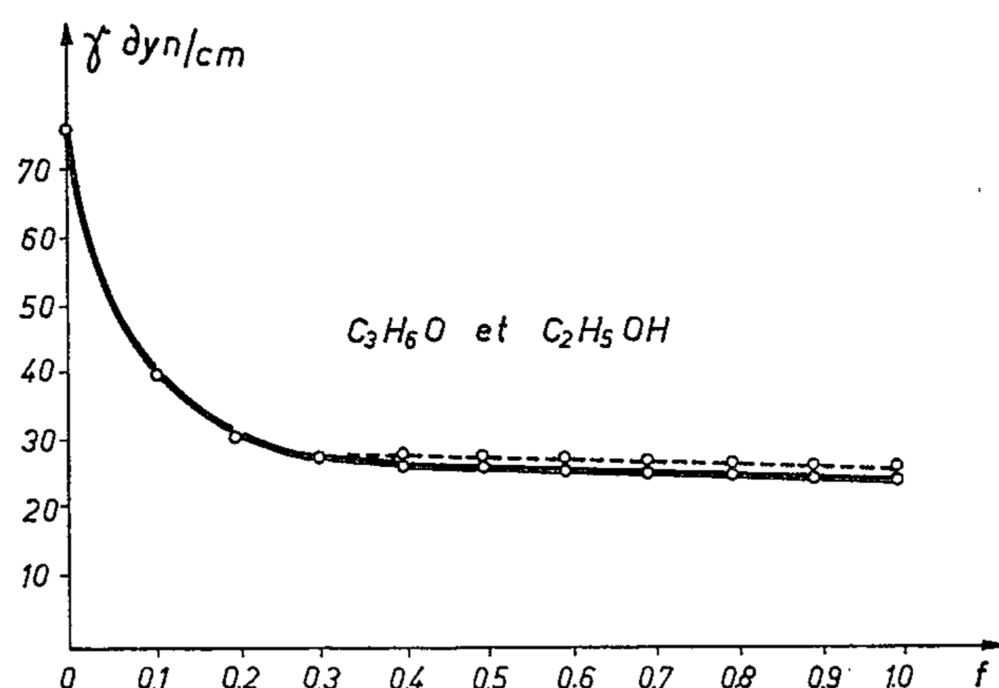


Fig. 2.

Il n'est pas douteux, que de l'adsorption des molécules d'eau par les molécules d'acétone (alcool éthylique) dérive l'association moléculaire, qui fait grandir le coefficient de viscosité de l'eau jusqu'à une saturation, correspondant à la fraction molaire $f = 0,2$ pour l'acétone-eau. Ce maximum de viscosité correspond, sur le diagramme de la tension superficielle, à une stagnation de la formation des molécules associées, qui, à partir de ce point, garde une valeur à peu près constante de la tension superficielle, jusqu'à la fraction molaire $f = 1$, correspondant à l'acétone pure.

L'allure de la courbe des tensions superficielles peut être interprétée en admettant une proportionnalité entre la valeur de la tension superficielle du mélange et le nombre des molécules distribuées par l'unité de longueur de la membrane du liquide. Cette proportionnalité résulte de la formule

$$\gamma = k \frac{\left(\frac{\mathrm{N}d}{\mathrm{M}}\right)^{\frac{1}{3}}}{\beta^{\frac{1}{2}}}$$

publiée par nous auparavant ([2]), où N représente le nombre d'Avogadro, d la densité, M le poids moléculaire, β le coefficient de compressibilité du

liquide et k une constante. Cette formule se vérifie assez bien dans le cas d'un grand nombre de liquides non électrolytiques.

Une association moléculaire signifie une réunion de molécules, qui constituent un nombre plus petit d'entités dans l'unité de longueur de la membrane. Cela provoque l'abaissement de la tension superficielle du liquide, phénomène montré par les courbes de tensions superficielles des deux mélanges étudiés dans l'intervalle de la fraction molaire $f = 0$ et $f = 0,2$. A partir de $f = 0,2$, les molécules associées diminuent de plus en plus et l'addition de nouvelles quantités d'acétone fait maintenir la tension superficielle du mélange à une valeur presque constante. Bref, les courbes de tension superficielle obtenues sont en parfait accord avec le comportement viscosimétrique des solutions binaires étudiées.

Les conclusions générales de notre travail sont les suivantes :

On a entrepris des mesures sur la viscosité des solutions binaires eau-acétone et eau-alcool éthylique avec un dispositif propre, adapté pour des mesures à la température ambiante.

On a interprété les courbes de viscosité des mélanges sus-cités en construisant les courbes de tension superficielle des deux mélanges et l'on a trouvé une liaison très étroite entre les comportements des deux mélanges, considérés sous ces deux points de vue : viscosité et tension superficielle.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) C. Sălceanu, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2643.

(2) C. Sălceanu, *Z. phys. Chem.*, (A), 187, 1940, p. 170-174.

(*Université de Timisoara,*
4, *boulevard Vasile-Pîrvan, Timisoara, Roumanie.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du carbone sur la formation des structures de trempe dans les alliages uranium-molybdène.* Note (*) de M. **François Giraud-Héraud**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par microscopie électronique d'un alliage U-Mo 2 % soudé par bombardement électronique met en évidence une inversion des structures de refroidissement rapide entre la zone fondue et la zone où le métal est passé en phase γ. Cette inversion ainsi que l'observation d'une réaction martensitique préférentielle au voisinage des carbures précipités, peut être expliquée par un déplacement des courbes TTT avec la teneur en carbone de la matrice.

Le soudage par bombardement électronique entraîne l'apparition dans un faible volume des structures correspondant à toutes les vitesses de refroidissement comprises entre plusieurs milliers et quelques dizaines de degrés par minute.

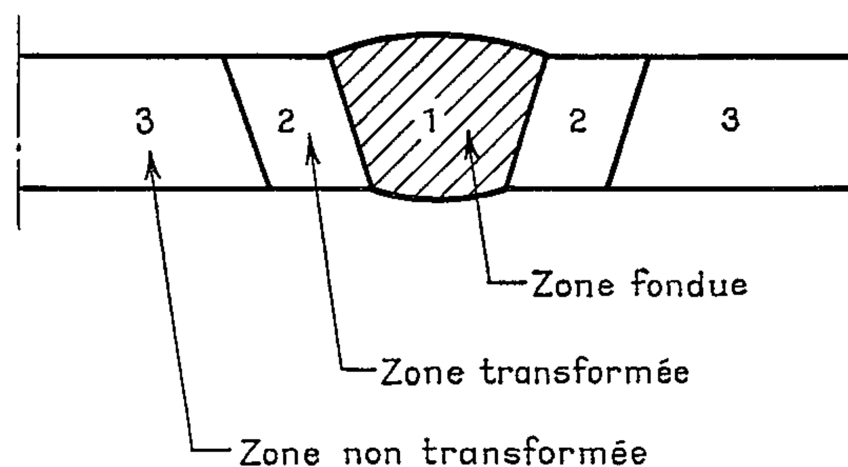


Fig. 1. — Position des différentes zones dans une plaque soudée.

Dans le cas des alliages U-Mo à faible teneur que nous avons étudiés on trouve ainsi généralement dans la zone fondue où le métal a été porté en phase γ une structure fine de germination et croissance, et enfin, dans la zone non transformée, la structure du métal brut de coulée.

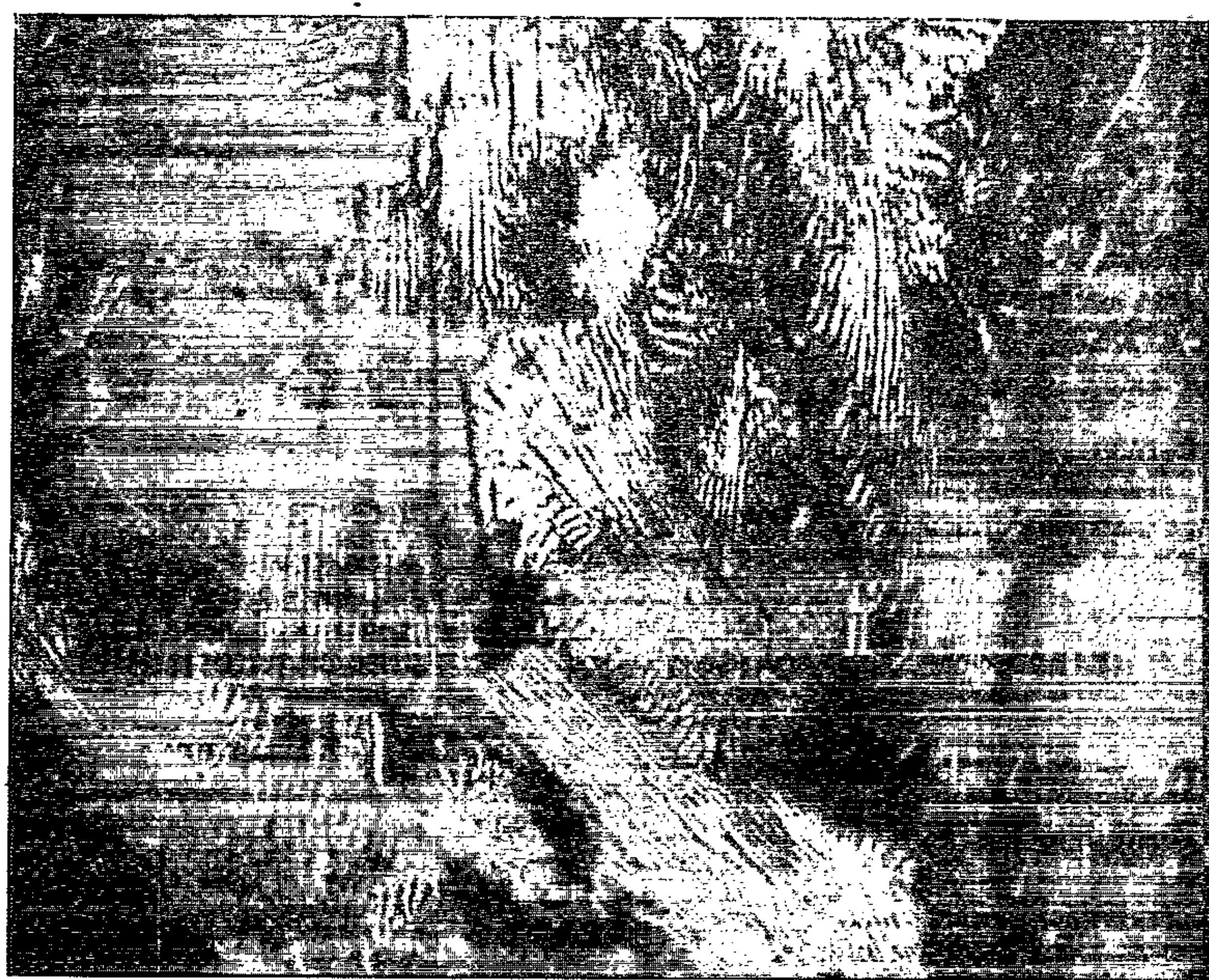
L'étude au microscope électronique de ces structures, dans le cas d'un alliage U-Mo 2 % relativement chargé en carbone ($550 . 10^{-6}$), nous a permis de mettre en évidence un fait nouveau : la suite des structures dans les zones transformées ne correspond pas aux vitesses de refroidissement de chacune de ces zones dont l'emplacement est schématisé sur la figure 1.

La vitesse de refroidissement dans la zone fondue étant de l'ordre de grandeur de la vitesse critique de trempe, il y a coexistence des structures



1129 (G × 15 000).

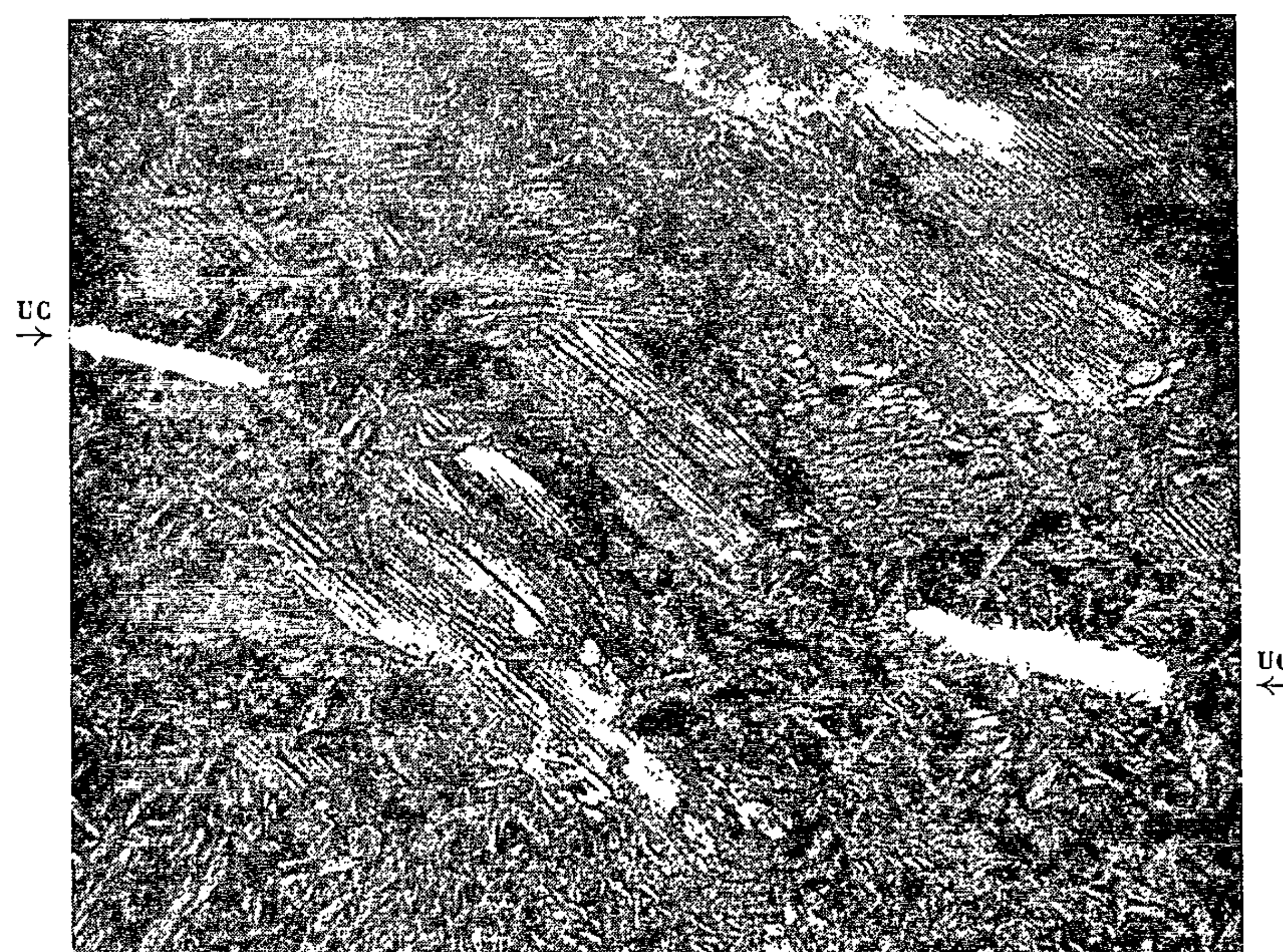
Fig. 2. — Structure martensitique et début de décomposition lamellaire dans la zone fondue (U-Mo 2 %).



1130 (G × 15 000).

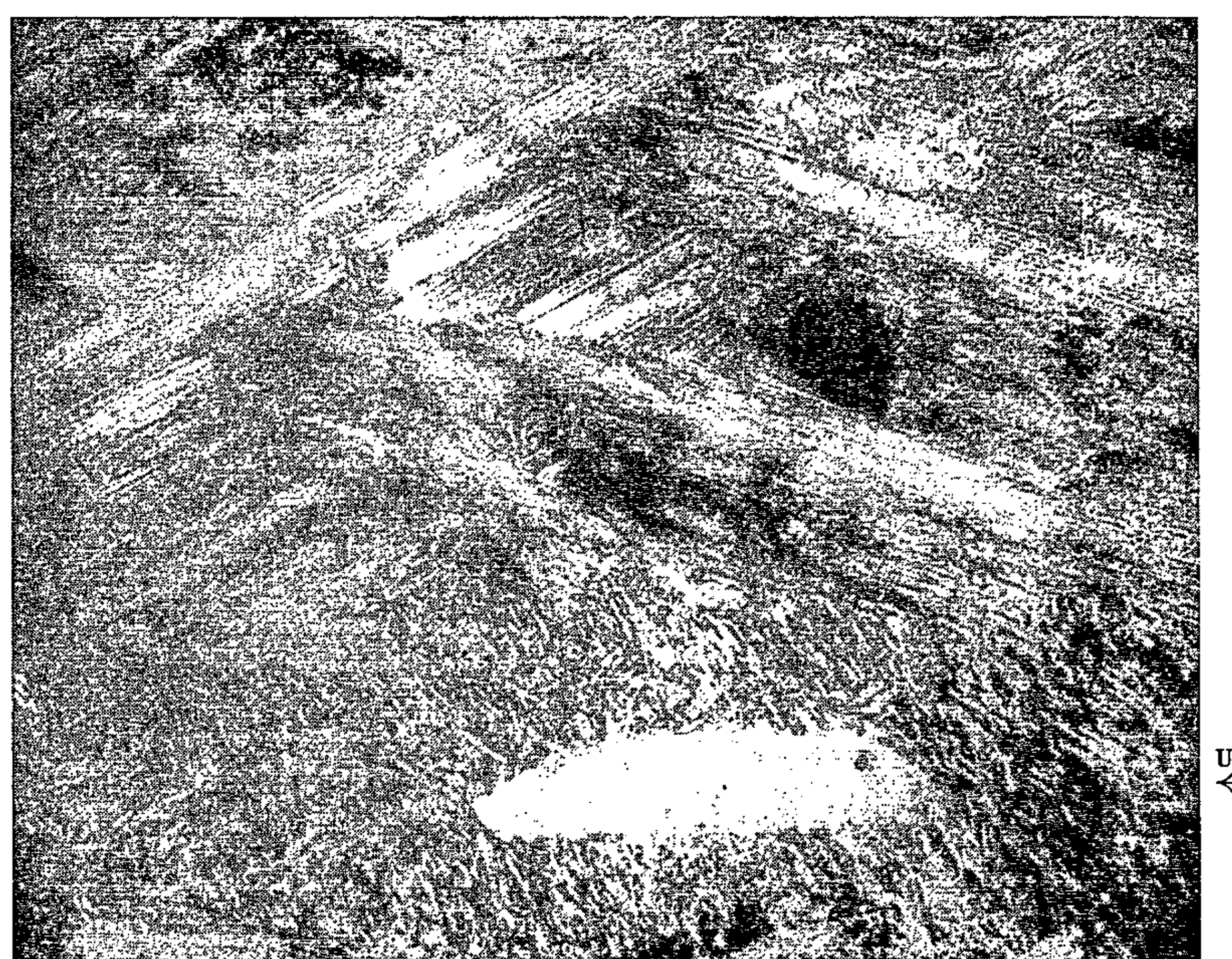
Fig. 3. — Décomposition lamellaire fine dans la zone fondue (U-Mo 2 %).

de type martensitique (*fig.* 2) et de germination et croissance (*fig.* 3). Mais la proportion de martensite est plus élevée dans la zone 2 que dans la zone 1, alors que la vitesse de refroidissement y est inférieure.



1092 (G × 15 000).

Fig. 4. — Structure martensitique autour des carbures précipités dans la zone proche de la zone fondue (U-Mo 2 %).



1126 (G × 15 000).

Fig. 5. — Comme la figure 4, autre région.

Nous avons relié cette constatation à l'observation effectuée précédemment (1), selon laquelle le mode de répartition des carbures et les teneurs en carbone en solution, pouvaient varier sensiblement de la zone 1 à la

zone 3. Cela nous a permis d'attribuer les anomalies d'apparition de la martensite aux variations de la teneur en carbone en solution qui agiraient, comme dans le cas des aciers, sur la température de la transformation M_s.

Cette hypothèse est confirmée par la réaction martensitique également observée au voisinage des carbures orientés précipités dans la zone qui se trouve en bordure de la zone fondue (*fig.* 4 et 5).

Il en résulte des possibilités nouvelles de contrôle par le carbone de la réaction martensitique des alliages de ce type.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) F. Giraud-Héraud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1308.

(*Laboratoires de la Société industrielle de Combustible nucléaire, Veurey, Isère.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la formation des soufflures dans le fer chargé en hydrogène.* Note (*) de M. **Mihran Dadian** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a examiné le mécanisme de la formation des soufflures sur le fer Armco. Certaines ont une forme géométrique bien définie (1). Nous avons précisé les relations d'orientation qui existent avec le cristal sous-jacent. Le fer de haute pureté de zone fondue, recuit à 850°C, est traversé par l'hydrogène. Des soufflures n'apparaissent qu'après écrouissage de 95 %, suivi d'un recuit partiel à 550°C.

On a chargé cathodiquement du fer Armco dans les conditions qui ont été précisées dans les précédentes publications [(2), (3)]. On constate qu'il se couvre de soufflures. L'examen au microscope optique permet de constater que certaines soufflures ont un contour géométrique.

L'observation et les méthodes d'étude des soufflures nous ont conduit à distinguer les échantillons à gros grains (de l'ordre du millimètre carré), de ceux à petits grains.



Fig. 1. — Soufflures en forme de croix sur un gros cristal de fer Armco d'orientation (100). (G × 1200.)

La micrographie 1 (G × 1200) montre deux soufflures en forme de croix, sur un cristal d'orientation voisine du plan (100). Au centre de l'une des deux soufflures, l'attaque chimique a révélé une figure de corrosion carrée. Les quatre branches de la soufflure s'étendent suivant les directions [110] du cube. Sous l'effet de la pression engendrée par l'hydrogène moléculaire, à la faveur d'un site de recombinaison, les plans de glissement se mettent

en action. Chaque branche de la soufflure se développe suivant les directions [110] du cube pour donner finalement la soufflure de la micrographie 2 (G × 120). Ces soufflures sont extrêmement plates. On pense

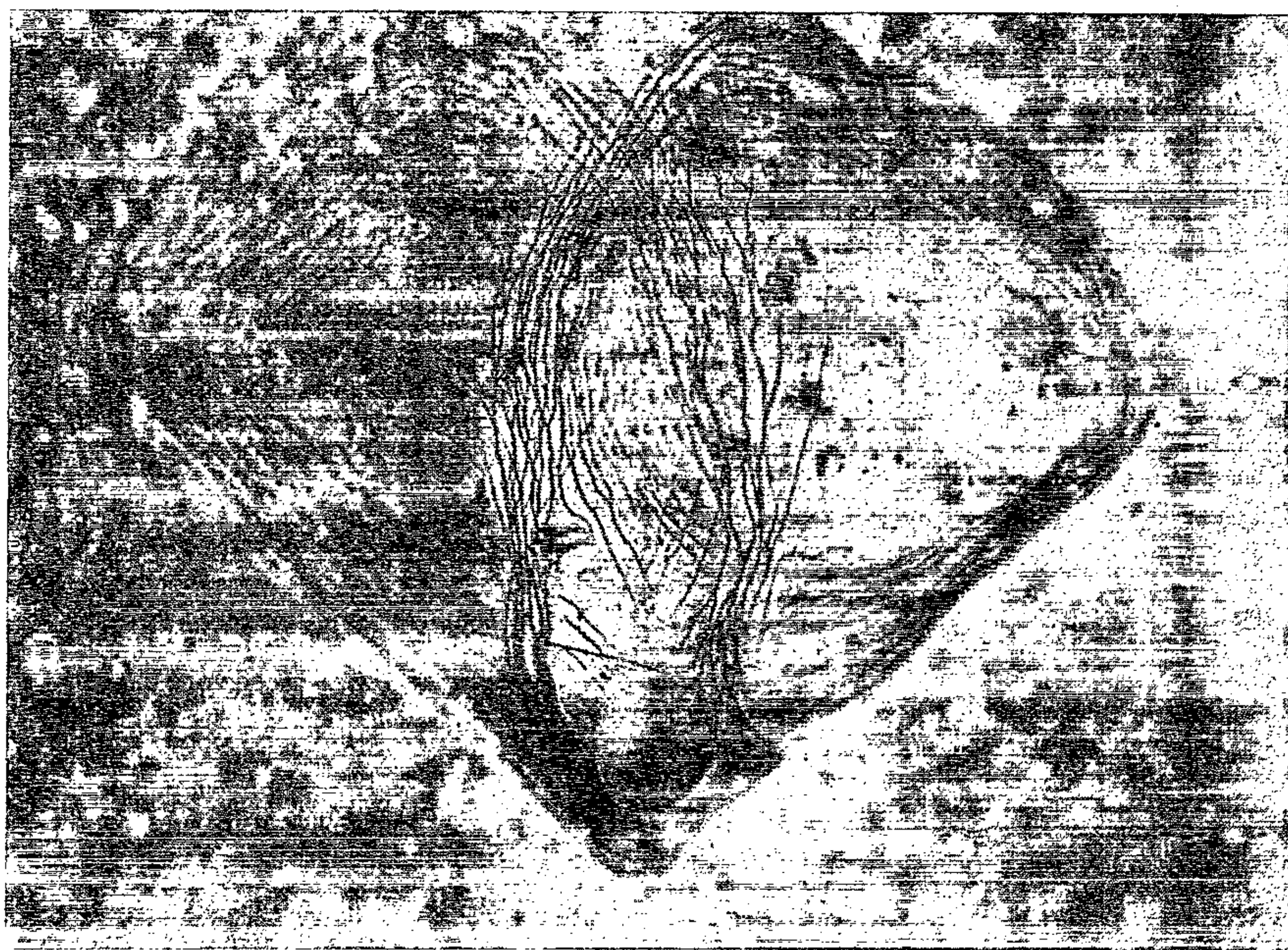


Fig. 2. — Soufflure sur un gros grain de fer Armco.
Les côtés rectilignes sont parallèles aux directions [110]. (G × 120.)

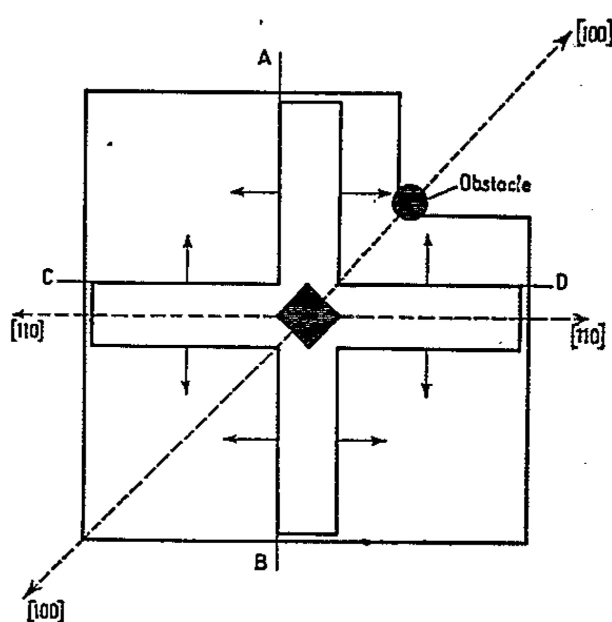


Fig. 3. — Mécanisme de la formation de la soufflure présentée sur la figure 2.

à une décohésion des plans (100), suivie d'un gonflement facilité par les plans de glissement (110). Les directions [110] du côté des soufflures sont les traces de l'intersection de la famille des plans (110) par la face du cristal de fer d'orientation (100). Ce mécanisme est schématisé par la figure 3.

Cette forme carrée ou rectangulaire des soufflures se rencontre aussi sur des grains dont l'orientation est voisine du plan (112). Les rayons X révèlent que les côtés des soufflures sont parallèles aux directions $[1\bar{1}0]$

et $[11\bar{1}]$. Donc, dans ce cas, la décohésion est en relation avec les plans de glissement (112) ([4]).

Les soufflures sur des plans d'orientations différentes ont une forme quelconque, par suite d'une orientation des plans de décohésion et des plans de glissement moins favorable.

Sur le fer Armco recuit à 850°C et à petits grains (1200 par millimètre carré), le chargement cathodique fait apparaître de nombreuses soufflures qui s'étendent sur plusieurs grains. Leur forme est irrégulière; les plans



Fig. 4. — Soufflures sur un cristal de fer de zone fondue recuit à 550°C. Le développement des soufflures est gêné par les joints. (G × 50.)

de glissement ne coïncidant pas d'un cristal à l'autre. La microfractographie électronique, effectuée à l'intérieur des soufflures, révèle une décohésion intergranulaire.

Le fer de haute pureté de zone fondue, recuit à 850°C pendant 24 h après écrouissage de 95 %, est traversé par l'hydrogène [([2]), ([3])]. Mais, fait important, on ne remarque aucune formation de soufflures. Cependant, si le recuit est effectué à température plus basse, à 550°C par exemple, on voit apparaître les soufflures. Le recuit à plus basse température n'a pu éliminer certains défauts physiques dans le fer ([5]).

La micrographie 4 (G × 50) représente l'aspect des soufflures sur un plan cristallin à indice non simple. Les soufflures s'arrêtent aux joints, par suite de la non continuité des plans de glissement d'un cristal à l'autre. Le polissage électrolytique fait apparaître des cavités au voisinage des joints, ce qui montre une concentration de contraintes localisée aux joints.

La micrographie 5 (G × 120) représente une soufflure à contour rectiligne. Le cristal de fer de zone fondue a une orientation voisine du plan (100). Les côtés de la grande soufflure sont parallèles aux directions [110]. Les deux petites soufflures donnent une image du premier stade de la formation de la grande soufflure.

Les soufflures se formeraient à l'aplomb des défauts dans le métal : défauts qui existent quel que soit le traitement subi par le fer Armco et, au contraire, pour le fer de zone fondue, les soufflures n'apparaissent que dans des conditions particulières, où il existe des défauts physiques.



Fig. 5. — Soufflures à contour géométrique sur un cristal de fer de zone fondue, recuit à 550°C et d'orientation (100). Les côtés de la grande soufflure sont parallèles aux directions [110]. Les deux petites soufflures donnent une image du premier stade de la formation de la grande soufflure. (G × 120.)

Le mécanisme de la formation est le même dans les deux fers de puretés différentes. On pense à une décohésion des plans (100) et (112), sous l'effet des dislocations en mouvement dans les plans de glissement résultant de la recombinaison des protons en molécules.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) J. Duflot, *Thèse*, Paris, 1952.
(2) M. Dadian et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5348.
(3) M. Dadian et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1940.
(4) J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Colloque sur la diffusion à l'état solide*, Saclay, 1958.
(5) S. Talbot-Besnard, *VIe Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1962, p. 129.

(*Laboratoire du C. N. R. S. de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des additions d'étain et d'arsenic sur la cinétique et le processus de dézincification des laitons* α 70/30. Note (*) de M. **Gilbert Frade**, présentée par M. Georges Chaudron.

En utilisant les méthodes thermogravimétrique et micrographique, nous avons étudié l'influence d'additions d'étain et d'arsenic sur la dézincification des laitons 70/30, dans l'intervalle de températures de 450 à 900°C. Ces additions augmentent considérablement la diffusion intergranulaire du zinc et la micrographie électronique montre que ce phénomène est concomitant de l'existence de précipités intergranulaires.

Nous avons étudié la dézincification d'échantillons de laiton 70-30 sans additions et montré que l'évaporation du zinc était régie non seulement par la diffusion en volume du zinc, mais aussi par la diffusion intergranulaire ([1]). Il était alors intéressant d'essayer d'analyser l'influence de

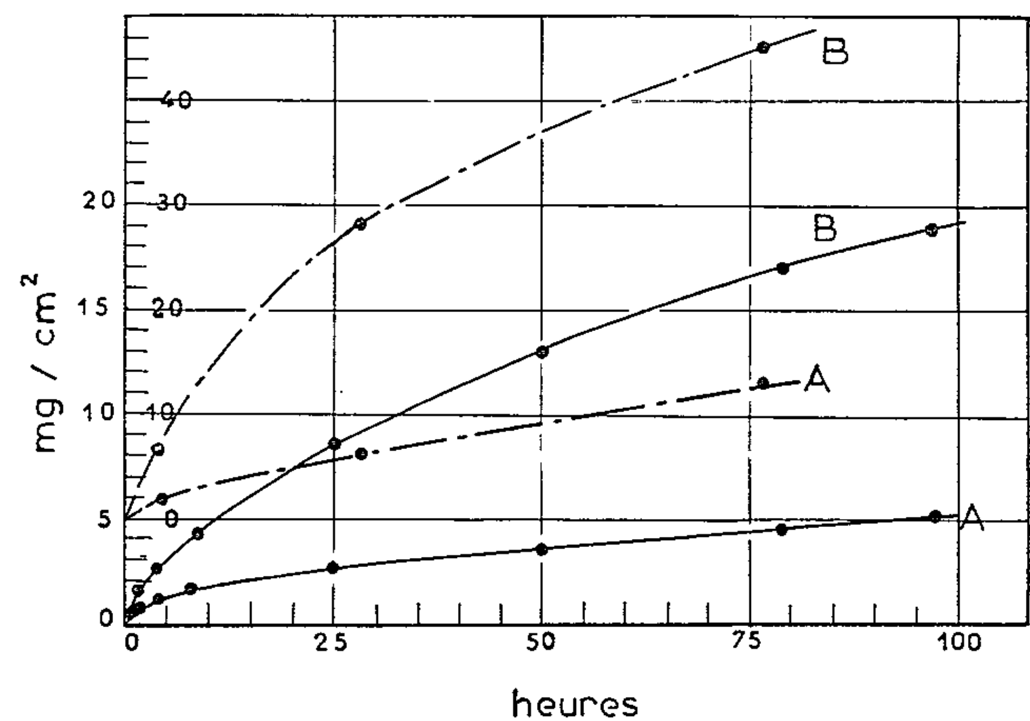


Fig. 1. — Perte de poids comparée des échantillons A et B de même taille de grain en fonction du temps : en trait plein, courbes à 467°C; en trait pointillé, courbes à 560°C.

certaines additions sur la diffusion du zinc. Accary ([2]) avait observé que chacune des additions d'arsenic, antimoine, phosphore et silicium, à des laitons α modifiait de façon notable l'appauvrissement en zinc.

Nous avons entrepris l'étude thermogravimétrique et micrographique de la dézincification d'échantillons de laiton α contenant de l'étain et des traces d'arsenic. Nous disposions de trois alliages A, B, C dont les compositions sont données dans le tableau suivant :

	Cu %.	Zn %.	Sn %.	As %.
A.	70,35	29,65	–	–
B.	70,62	28,44	0,940	–
C.	70,53	28,477	0,950	0,0430

Nous avons préparé plusieurs séries d'échantillons de différentes tailles de grains dans chaque alliage. Après polissage électrolytique nous avons soumis des échantillons A, B, C de même taille de grains à des évaporations simultanées sous vide dynamique de 5.10^{-6} torr, dans une gamme de températures variant entre 450 et 900°C. Nous avons également, pour un même alliage, opéré sur des tailles de grains différentes afin d'examiner l'influence des joints de grains à chaque température.

Nous observons tout d'abord, pour une température et une taille de grains données, une augmentation considérable de la perte de poids en zinc des échantillons B et C par rapport à celle des échantillons A (*fig.* 1).

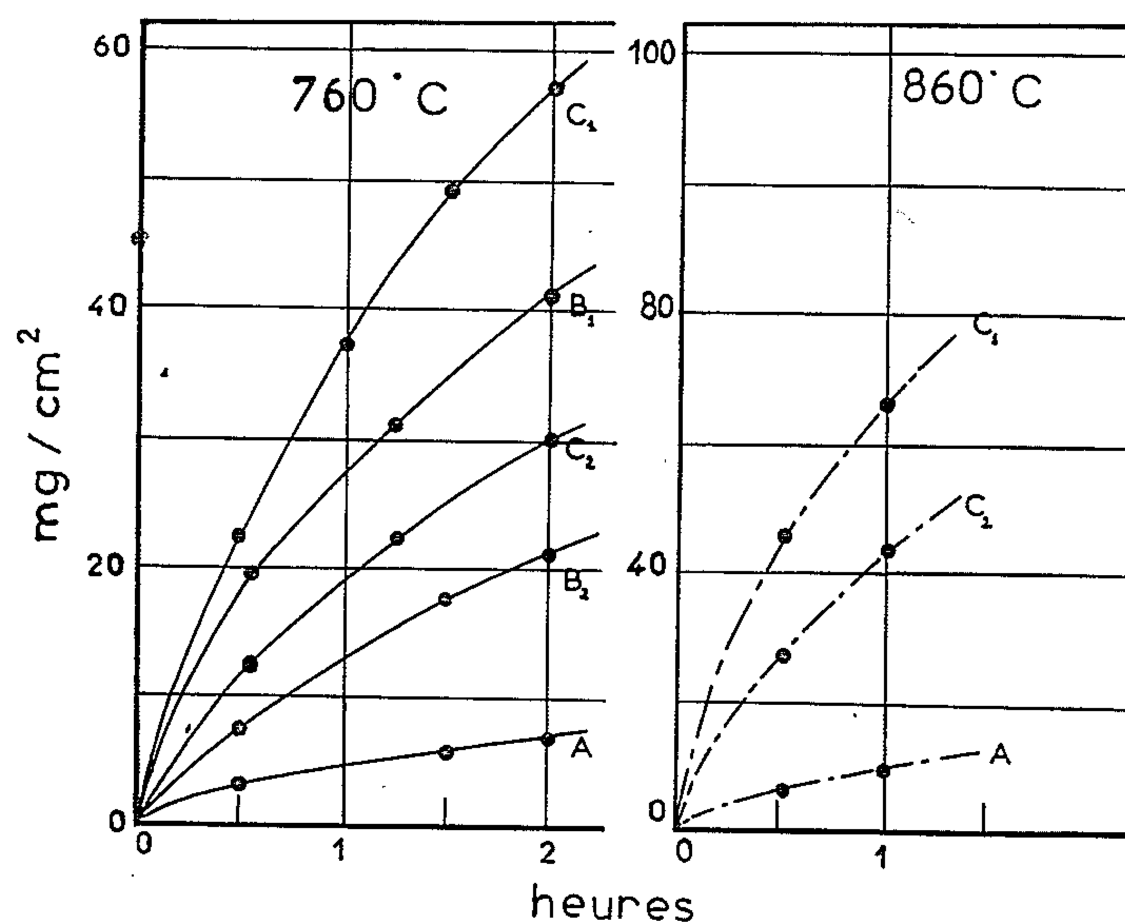


Fig. 2. — Perte de poids comparée des échantillons A, B, C de différentes tailles de grains.

C^1 :	échantillon	C	de diamètre	moyen	de grain	100 μ;
C_2 :	»	C	»	»	»	1300 μ;
B_1 :	»	B	»	»	»	300 μ;
B_2 :	»	B	»	»	»	950 μ.

D'autre part, pour un même alliage B ou C, la taille de grains influe fortement sur le départ du zinc (*fig.* 2) et ceci quelle que soit la température d'évaporation comprise entre 450 et 900°C. Plus les grains sont petits, plus la perte de poids en zinc est grande. Cependant l'influence des joints de grains, très forte à toutes les températures, décroît quand la température augmente. Ceci montre que la diffusion intergranulaire du zinc est considérablement affectée par la présence de l'étain, puisque pour les laitons sans additions, à 720°C on ne notait déjà plus d'influence intergranulaire sur la perte de poids en zinc ([1]). Enfin la cinétique de dézincification des laitons B ou C n'obéit plus, en raison de la diffusion intergranulaire du zinc, à la loi en racine carrée du temps et ceci à toutes les températures. Cela n'était vrai qu'aux basses températures pour les laitons A ($T < 700$°C).

Il résulte de ces observations que l'addition d'étain modifie beaucoup la diffusion du zinc et surtout la diffusion intergranulaire. En appliquant une méthode de calcul citée précédemment ([1]), nous avons essayé d'évaluer les nouveaux coefficients de diffusion en volume D_v et intergranulaire D_j à 560°C.

Nous avons trouvé que D_v est multiplié par un facteur 10 environ et que $D_j\delta$ est multiplié par un facteur 500 environ.

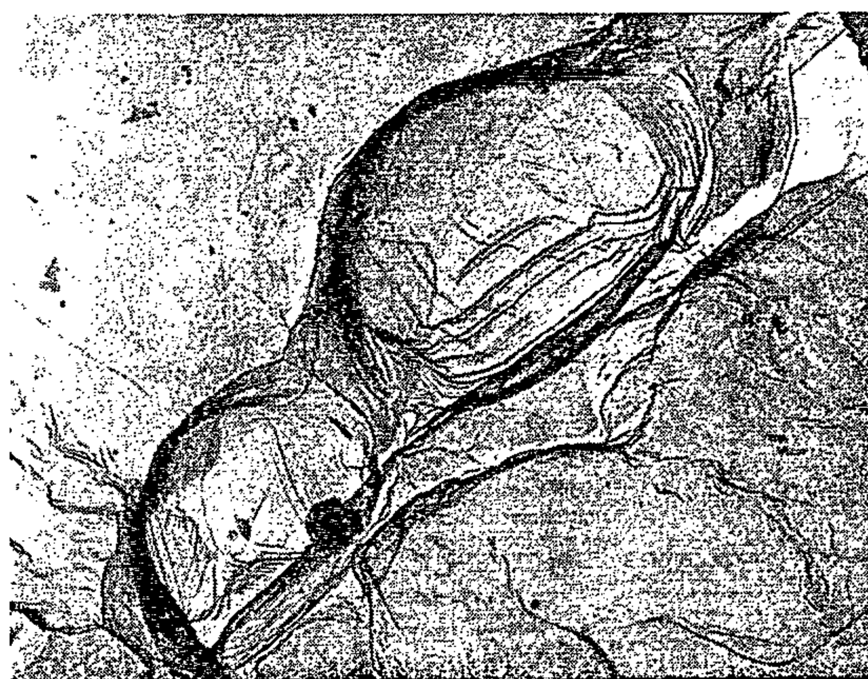


Fig. 3. — Rupture intergranulaire à 20°C d'un échantillon A dézincifié 200 h à 560°C (G × 2 500).

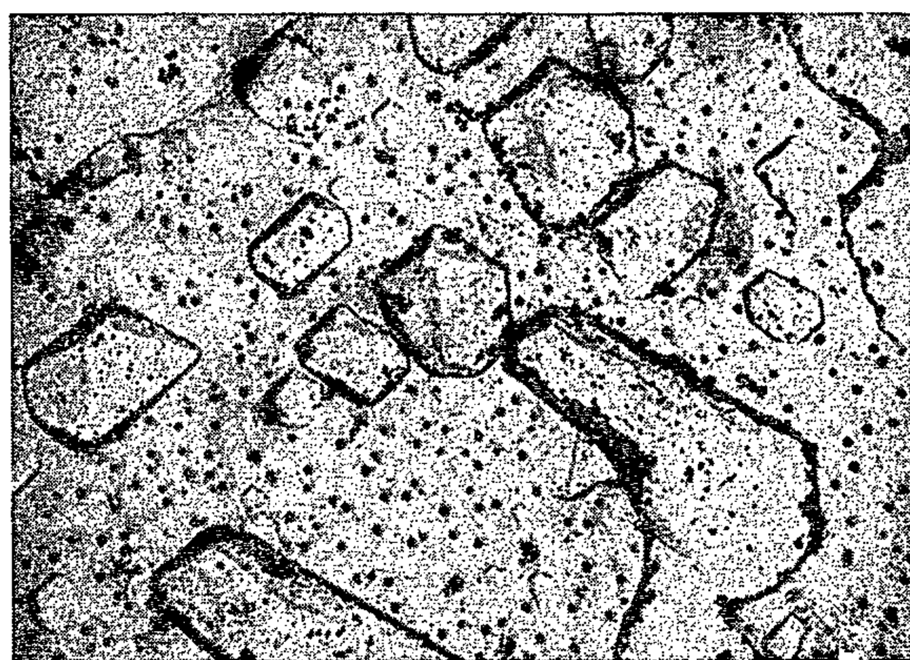


Fig. 4. — Rupture intergranulaire à 20°C d'un échantillon C dézincifié 45 h à 560°C (G × 2 300).

Ceci nous a incité à étudier les joints de grain des laitons 70-30 avec et sans étain et avec arsenic + étain lors de la dézincification. Or, l'évaporation du zinc pour de longues durées, à basse température, affecte davantage les joints de grains en provoquant une fragilisation intergranulaire. Par rupture intergranulaire par traction ou choc et par la méthode de réplique extractive directe au carbone, il est alors possible d'examiner la surface des joints de grains au microscope électronique. Il faut noter que le temps de dézincification nécessaire pour obtenir une rupture intergranulaire est bien plus grand dans le cas des laitons purs. Alors qu'en 45 h de dézinci-

fication à 560°C, les échantillons B ou C sont rompus intergranulairement, il faut attendre 200 h pour obtenir le même effet sur les échantillons A.

La micrographie électronique montre que dans les trois alliages, il y a formation de pores intergranulaires dans un bon nombre de joints. Ces pores sont de forme géométrique, mais leur géométrie est affectée par l'addition d'impuretés (*fig.* 3 et 4). Pour les laitons A, il n'y a que quelques pores sphéroïdaux sur lesquels on distingue des facettes (*fig.* 3). Dans les laitons C par contre, on note davantage de pores, parfaitement géométriques, avec des orientations cristallographiques certaines (*fig.* 4). De plus la surface des joints d'alliages B ou C, présentant des pores ou non, est constellée de fins précipités qui diffractent bien et qui n'existent pas dans



Fig. 5. — Rupture transgranulaire à 20°C d'un échantillon C dézincifié 5 h à 560°C (G × 3 500).

les joints des laitons purs A (*fig.* 3). Une microfractographie transgranulaire dans un alliage B ou C, ne montre par contre que quelques rares précipités (*fig.* 5).

En conclusion, nous avons montré que l'addition d'étain augmente considérablement la vitesse de dézincification des laitons par rapport à celle des alliages binaires Cu-Zn. Ceci vient d'être confirmé par d'autres auteurs (3). De plus, cette dézincification présente un caractère intergranulaire dans un domaine de températures beaucoup plus étendu que celui des laitons purs. A ce faciès intergranulaire est associée l'existence d'une seconde phase où intervient l'étain (probablement Cu_6Sn_5). Il reste à préciser si cette seconde phase joue un rôle déterminant dans le processus de dézincification ou si elle est seulement une conséquence de la dézincification intergranulaire.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) G. Frade et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5022.

(2) A. Accary, *Thèse*, 1958, Paris, Rapport C. E. A., n° 759, p. 42.

(3) D. Whitwham, C. Drapier et J. Herenguel, *Revue de Métallurgie*, 6, 1965, p. 603.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique de quelques dérivés mono- et polyméthylés du benzène.* Note (*) de MM. **Jean-François Labarre, André Julg** et **François Crasnier**, présentée par M. Paul Pascal.

Les molécules de toluène, des *o*-, *m*- et *p*-xylène et de mésitylène sont étudiées dans le cadre de la méthode L. C. A. O. classique. Les groupements méthyles sont introduits en tant que perturbateurs. Le calcul des caractéristiques de l'état fondamental montre que la perturbation apportée par les méthyles sur les distances C—C est négligeable. Les charges électroniques π subissent un déplacement alterné à partir de chaque substituant. Le calcul de l'énergie de la première transition électronique fournit un déplacement bathochrome d'environ 1 eV — soit 5 mμ — par groupe méthyle par rapport au benzène.

Poursuivant l'étude des dérivés méthylés par la méthode L. C. A. O. classique [1], nous avons abordé celle de quelques dérivés du benzène : toluène, *o*-, *m*- et *p*-xylène et mésitylène. Comme dans les molécules précédemment étudiées, plutôt que d'introduire le traitement classique connu sous le nom d'hyperconjugaison, nous avons utilisé le procédé de perturbation qui consiste à adopter pour les atomes substitués l'intégrale coulombienne $\alpha + \delta_i \beta$ (avec $\delta_i = -0{,}1$ par méthyle porté par l'atome i) et à modifier l'intégrale d'échange entre les atomes i et j éventuellement porteurs de substituants en la multipliant par le facteur $[1 + (\delta_i + \delta_j)/2]$.

Nous avons de plus supposé que les molécules étaient planes et que la géométrie du cycle hexagonal était la même que dans le benzène. Nous justifierons plus loin cette hypothèse. Dans ces conditions, l'intégrale d'échange entre deux atomes de carbone adjacents vaut $0{,}84\,\beta$.

Les calculs numériques ont été effectués sur l'ordinateur I. B. M. 7044 du Centre de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse par la méthode de Jacobi [2]. Le tableau I résume les résultats obtenus pour les charges électroniques et les indices de liaison π.

Calcul des énergies de transition N → V. — La théorie que nous avons utilisée ne permet pas de décrire correctement les états excités, ne faisant pas intervenir explicitement dans l'hamiltonien l'opérateur de répulsion biélectronique $1/r$; en particulier, elle ne permet pas de traiter le cas du benzène où le premier état excité obtenu est dégénéré, la levée de la dégénérescence se faisant précisément par le terme en $1/r$. Cependant, il est possible de pallier simplement ce défaut.

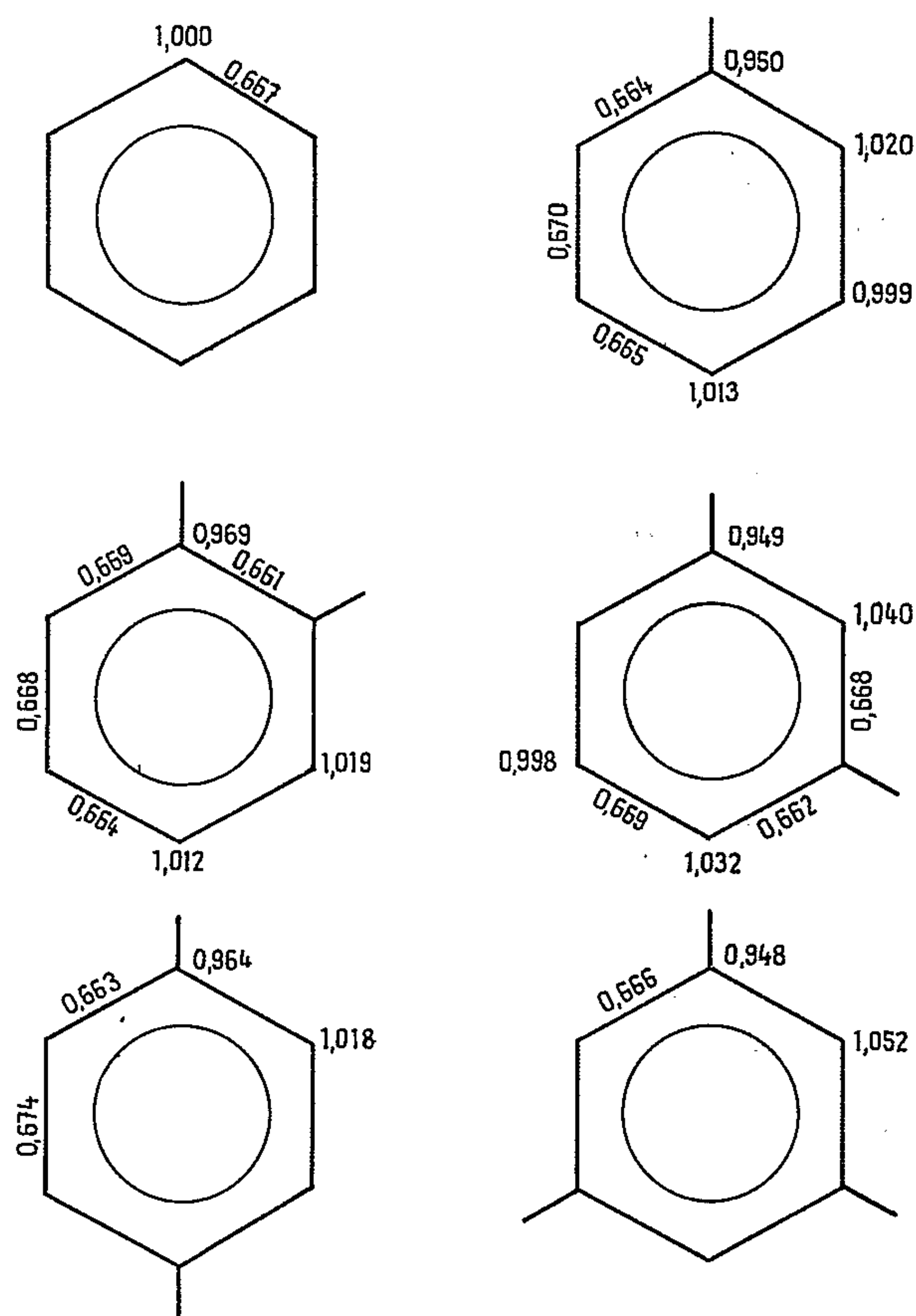
En effet, lorsqu'on traite la molécule de benzène par une théorie complète, on obtient deux paires d'états excités d'énergies très voisines [3] — la théorie L. C. A. O. les trouve confondus —. Chacune de ces paires se décompose pour donner le niveau double E_{1u} et les deux niveaux simples B_{2u} et B_{1u}. Dans le mésitylène, il en est de même par raison de symétrie. Pour les autres dérivés, la situation n'est pas très différente, puisque nous avons deux couples formés de transitions monoélectroniques qui sont

chacune d'énergies légèrement différentes mais suffisamment voisines pour interagir comme dans le benzène où elles sont confondues.

Pour obtenir les énergies de transition qui dérivent des états E_{1u}, B_{2u} et B_{1u} du groupe D_{6h} auquel appartient le benzène, nous remplacerons chaque couple de transitions par deux niveaux situés symétriquement de part et d'autre de la valeur moyenne, l'écart entre les nouveaux niveaux

Tableau I.

Charges électroniques et indices de liaison.



étant le double de l'élément de matrice d'interaction entre les niveaux en question. Divers calculs nous ont montré que la valeur absolue de tels termes d'interaction est toujours très voisine de 1 eV dans les carbures aromatiques [(3), (4), (5)] : nous adopterons cette valeur. Le problème d'ailleurs se simplifie considérablement du fait que les moyennes des divers couples de transitions coïncident pour les deux familles, et cela dans toutes les molécules étudiées, comme le montre le tableau II.

Pour évaluer quantitativement les énergies des transitions moyennes, nous avons utilisé la valeur — 6,5 eV, pour le paramètre β de l'éthy-

lène ([6]). Les valeurs obtenues ont ensuite été réduites par le facteur 0,54 ainsi que l'un d'entre nous (A. J.) l'a précédemment expliqué pour pallier la non-introduction explicite des termes en $1/r$ dans l'hamiltonien ([7]). Ceci revient en somme à utiliser un β spectroscopique de $-3,51$ eV.

Le tableau II résume les résultats obtenus. Dans la dernière colonne est indiqué l'abaissement de l'énergie de la première transition (effet bathochrome) par rapport au benzène.

Discussion des résultats. — 1. Les indices de liaison obtenus sont pratiquement les mêmes que ceux du benzène : $p = 0,667 \pm 0,004$. Ce résultat est en accord avec le théorème démontré par l'un d'entre nous ([8]). La géométrie des molécules substituées est donc pratiquement la même que celle du benzène, comme on peut le voir en calculant les longueurs des diverses liaisons C—C (d_{rs}) à l'aide de la formule

$$d_{rs}\,(\text{en Å}) = 1,52 - 0,19\,p_{rs} \quad ([9]).$$

Ainsi se trouve justifiée l'hypothèse faite au départ sur la géométrie des molécules étudiées.

TABLEAU II.

	Couples de transitions brutes (u. |β|).		Valeur moyenne.		Première transition.		Déplacement.	
			u |β|.	eV.	eV.	mμ.	eV.	mμ.
Benzène	1,680	1,680	1,680	–	–	–	–	–
	1,680	1,680	1,680	5,90	4,90	253	–	–
Toluène	1,618	1,688	1,653	–	–	–	–	–
	1,680	1,626	1,653	5,80	4,80	258	0,10	5
o-xylène	1,661	1,655	1,623	–	–	–	–	–
	1,586	1,592	1,623	5,70	4,70	264	0,20	11
m-xylène	1,651	1,603	1,627	–	–	–	–	–
	1,596	1,658	1,627	5,71	4,71	263	0,19	10
p-xylène	1,680	1,575	1,628	–	–	–	–	–
	1,560	1,695	1,628	5,71	4,71	263	0,19	10
Mésitylène	1,603	1,603	1,603	–	–	–	–	–
	1,603	1,603	1,603	5,63	4,63	268	0,27	15

2. Sous l'effet des substituants, les charges électroniques cessent d'être unitaires, les groupes méthyles repoussant les électrons π. L'alternance des charges observée dans le toluène est en bon accord avec le théorème général relatif au déplacement des charges causé par la substitution dans les hydrocarbures alternants ([10]).

3. L'examen du tableau II montre que l'introduction des méthyles se traduit par un déplacement *bathochrome* de la première bande d'absorption par rapport au benzène, déplacement qui est de l'ordre de 0,1 eV par

substituant soit, dans le domaine qui nous intéresse, de l'ordre de 5 mμ. *L'effet est donc additif et cela quelles que soient les positions respectives des substituants.*

Expérimentalement, il paraît assez difficile d'avoir des résultats quantitatifs de signification certaine. En effet, notre calcul donne la position des transitions verticales, position qui correspond au maximum de l'enveloppe du système de bandes lorsqu'une structure vibrationnelle est, comme ici, visible. Toutefois, l'examen des courbes expérimentales ([11]) permet de constater que les déplacements bathochromes que nous avons calculés sont en bon accord avec ceux qu'on peut estimer à partir des spectres : 5 à 6 mμ pour le toluène, 10 à 12 pour les *m*- et *p*-xylène, 8 pour l'*o*-xylène (qui n'est pas plan) et environ 15 pour le mésitylène.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) *Cf.* par exemple : A. JULG et C. FOURNON, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 597; A. JULG et J. F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4001.

(2) *Cf.* É. DURAND, *Solutions numériques des équations algébriques*, Masson, Paris, 2, 1961, p. 231.

(3) A. JULG, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(4) A. JULG, PH. FRANÇOIS et R. MOURRE, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 363.

(5) A. JULG et P. CARLES, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1134.

(6) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.

(7) A. JULG, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964, p. 264.

(8) A. JULG, *Ibid.*, p. 293.

(9) A. JULG, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.

(10) A. JULG, référence (7), p. 294.

(11) *Catalog of U. V. Spectral data*, Amer. Petroleum Inst., Carnegie Inst. of Technol., Pittsburgh.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne*
et *Laboratoire de Chimie théorique,*
place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelle préparation et étude de l'oxyde* εFe_2O_3. Note (*) de MM. **Jean-Marie Trautmann** et **Hubert Forestier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hydrolyse oxydante d'ions $Fe(CN)_6^{\equiv}$ constitue une méthode simple de préparation de εFe_2O_3 pur. L'existence de cet oxyde est confirmée; sa courbe d'aimantation, en fonction du champ, et son enthalpie de formation sont données.

A côté des deux variétés α et γFe_2O_3, on signalait [1], dès 1934, l'existence d'une troisième forme de sesquioxyde de fer, caractérisée par un point de transition magnétique vers 220°. Récemment, des auteurs allemands [2] ont attiré l'attention sur un oxyde εFe_2O_3 présentant la même température de transformation magnétique. La comparaison des distances réticulaires *d* de l'oxyde préparé selon la méthode de H. Forestier et G. Guiot-Guillain [1] avec les *d* de εFe_2O_3 publiées par R. Schrader et G. Büttner [2] montre que ces deux oxydes sont identiques. Dans la présente Note, nous indiquons une nouvelle méthode de préparation de εFe_2O_3, et donnons certaines de ses propriétés physicochimiques.

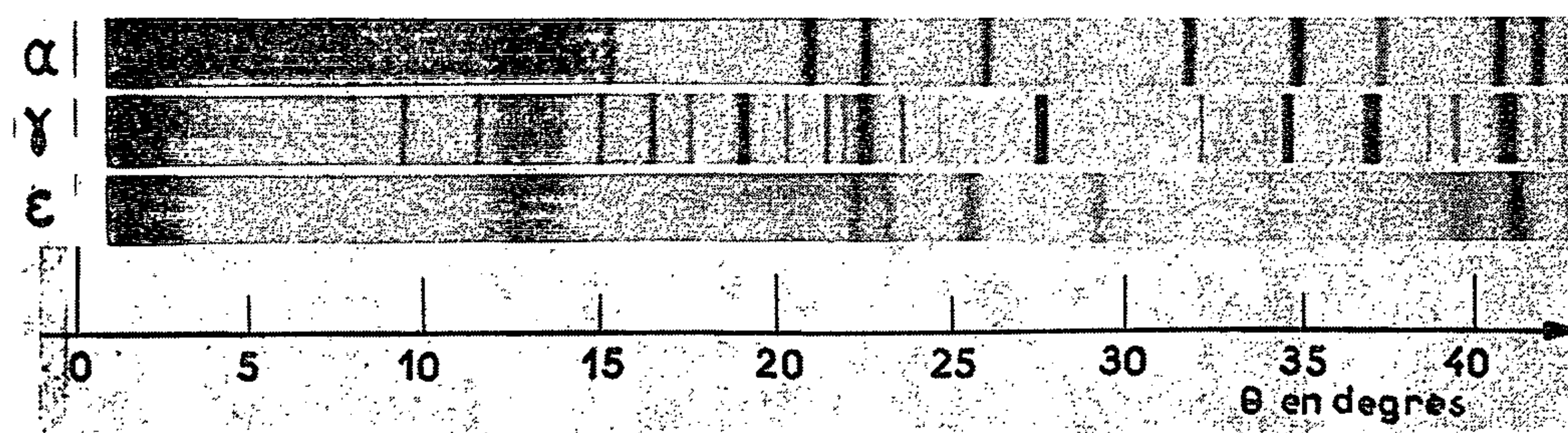


Fig. 1. — Spectrogramme X, rayonnement K_α du fer.
1 α : αFe_2O_3 préparé par recuit d'hydroxyde amorphe;
1 γ : γFe_2O_3 préparé par oxydation de Fe_3O_4;
1 ε : εFe_2O_3 préparé par hydrolyse oxydante de ferricyanure.

Par ébullition d'une solution aqueuse de ferricyanure de potassium, d'hypochlorite de sodium et de potasse, il se forme un précipité lie-de-vin (pour nos essais, nous avons utilisé respectivement 1, 12 et 3 moles de ces réactifs). Afin d'éliminer les ions ferricyanure et la potasse adsorbés, le produit filtré est lavé successivement à l'eau distillée, l'acide acétique dilué, et à nouveau à l'eau. Finalement, il subit un recuit de 48 h à 400°.

En vue d'établir la formule de ce composé, nous avons effectué le dosage du fer; la quantité de fer trouvée correspond à la formule Fe_2O_3. Par ailleurs, la transformation du produit, à haute température et sans perte de poids, en αFe_2O_3 confirme cette analyse.

L'étude roentgenographique de cet oxyde nous a permis de l'identifier avec la variété εFe_2O_3 décrite précédemment [2]. Le spectrogramme de

poudre de la figure 1 ε montre en effet que cet oxyde ne contient ni α (*fig.* 1 α), ni γFe_2O_3 (*fig.* 1 γ) et permet de dresser une liste de *d* (tableau I) dans lequel figurent l'ensemble des raies d'intensité supérieure à 20, observées par R. Schrader et G. Büttner (²) sur la phase εFe_2O_3 (³).

TABLEAU I.

d déduites de la figure 1 ε (Å)........	3,22	2,96	2,72	2,54	2,45	2,24	1,98	1,73	1,515	1,47
Intensités évaluées....	tf	f	F	m	m	m	m	m	F	TF

tf, f, F, m et TF signifient respectivement, très faible, faible, forte, moyenne et très forte.

Avant toute étude de propriétés magnétiques, il convenait de s'assurer de l'absence de traces de γFe_2O_3 dans nos échantillons de εFe_2O_3 ; en effet,

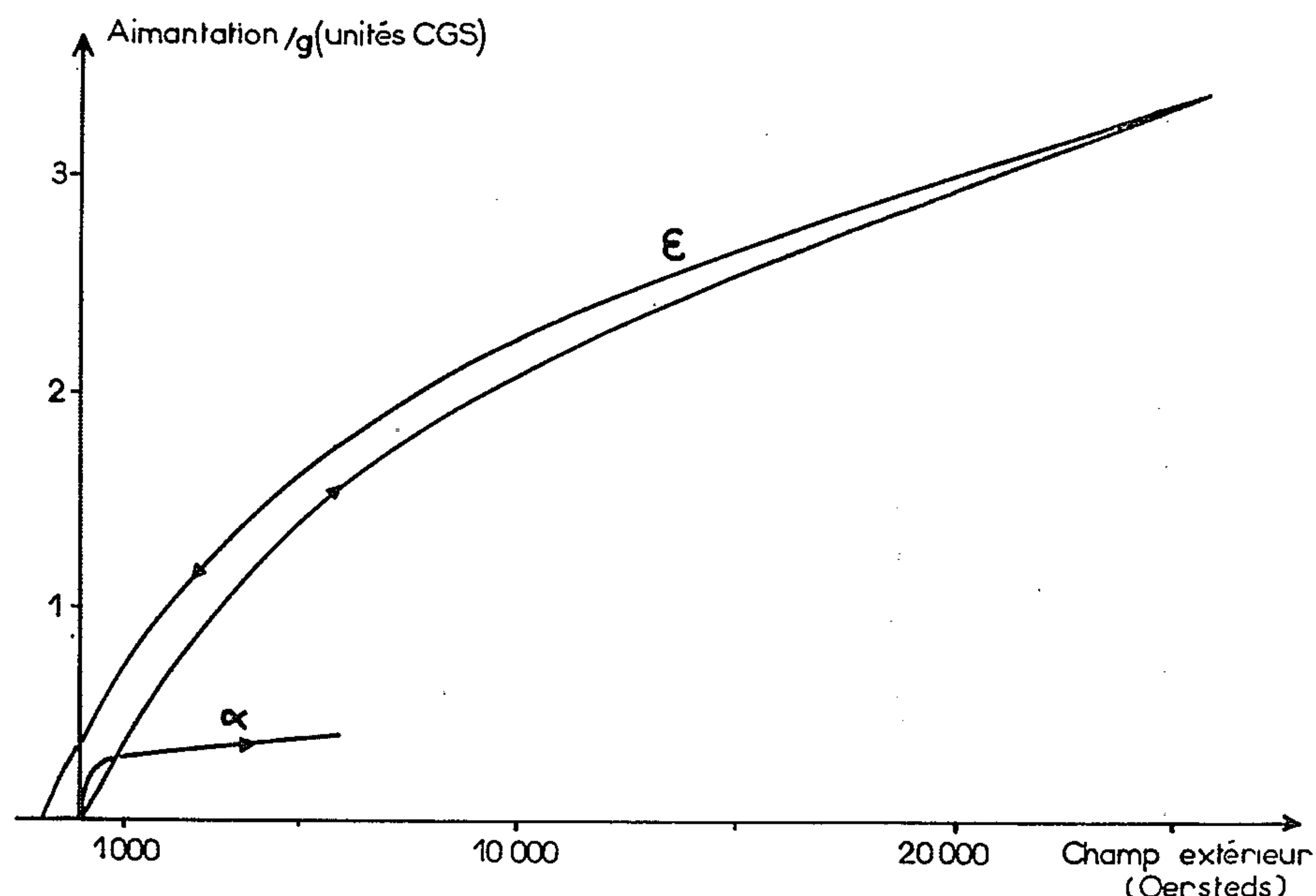


Fig. 2. — Courbes d'aimantation de εFe_2O_3 et αFe_2O_3.
[La courbe α, d'après (⁵), correspond à des grains monocristallins de 300 μ.]

le sesquioxyde cubique, fortement magnétique, fausserait les mesures. La constance de l'aimantation de εFe_2O_3, mesurée avant et après un recuit de 24 h à 550°, permet de conclure à l'absence d'oxyde γ qui eut été détruit dans ces conditions.

L'analyse thermomagnétique de εFe_2O_3 met en évidence une température de Curie vers 210°C qui a déjà été observée sur des échantillons de sesquioxyde ε préparés par d'autres méthodes [(¹), (²)]. La courbe d'aimantation, en fonction du champ (⁴) (*fig.* 2) présente une certaine analogie avec celle de l'oxyde rhomboédrique α : à température ambiante, l'aimantation de la poudre semble résulter de la superposition de pro-

priétés ferrimagnétiques et paramagnétiques ([5]); dans les champs forts, elle peut s'exprimer par une relation telle que

$$\sigma = \sigma_0 + \chi H, \quad \text{avec} \quad \sigma_0 = 1,4 \text{ u. é. m. C. G. S.} \quad \text{et} \quad \chi = 75 \cdot 10^{-6} \text{ u. é. m. C. G. S.}$$

Par contre, et contrairement à αFe_2O_3 ([6]), la courbe de variations de l'aimantation, en fonction de la température, ne présente aucune anomalie à basse température.

La stabilité de εFe_2O_3 est supérieure à celle de γFe_2O_3 : l'analyse thermique différentielle (vitesse de chauffe : 300°/h) met en évidence sa transformation exothermique en αFe_2O_3 vers 750°. Nous avons en outre déterminé ([7]) les enthalpies de formation standard ΔH^0_γ et ΔH^0_ε de γ et εFe_2O_3, en mesurant leur chaleur de dissolution dans HCl. Nous avons ainsi trouvé : $\Delta H^0_\gamma = -191,_7$ kcal/mole et $\Delta H^0_\varepsilon = -189,_6$ kcal/mole. Rappelons la valeur généralement admise pour l'enthalpie de formation de l'oxyde stable α : $\Delta H^0_\alpha = -196,_4$ kcal/mole.

En utilisant la valeur de ΔH^0_ε trouvée ci-dessus, il est possible de calculer à l'aide d'une formule approchée, établie par O. Kubaschewki ([8]), la pression partielle d'oxygène en équilibre avec le système εFe_2O_3-Fe_3O_4 à chaque température, soit $10^{-5,6}$ torr à 600°. Ce résultat que nous avons pu confirmer expérimentalement, prouve que la décomposition sous vide, en Fe_3O_4, est caractéristique des deux oxydes γ ([9]) et εFe_2O_3.

La mise au point d'une préparation simple de εFe_2O_3, à l'état pur, nous a permis de confirmer l'existence controversée de cet oxyde et d'en étudier quelques propriétés fondamentales. La préparation de monocristaux de sesquioxyde ε contribuerait, dans une large mesure, à faire progresser la connaissance de ce composé, encore peu étudié à l'heure actuelle.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

([1]) H. FORESTIER et G. GUIOT-GUILLAIN, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 720.

([2]) R. SCHRADER et G. BÜTTNER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 320, 1963, p. 220-234.

([3]) A l'exception, toutefois, de la valeur $d = 1,67$ Å. Après examen des diffractogrammes publiés par ces auteurs, il nous semble que l'intensité 27, de cette raie, est surestimée.

([4]) Cette courbe a pu être tracée au Laboratoire de Magnétisme de l'Institut de Physique de Strasbourg.

([5]) R. CHEVALLIER, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 172-188.

([6]) C. GUILLAUD, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 189-191.

([7]) Ce travail fera l'objet d'une publication détaillée.

([8]) O. KUBASCHEWSKI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1170-1175.

([9]) A. GIRARD et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1418 et 196, 1933, p. 406; A. MICHEL, *Thèse*, Paris, 1937.

(*Université de Strasbourg, Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie générale, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la dualité du processus de thermolyse de l'acétate de nickel en atmosphère inerte.* Note (*) de M. **Jean-Louis Dorémieux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La dualité du processus de décomposition thermique des carboxylates métalliques est mise en évidence dans le cas de la thermolyse de l'acétate de nickel en atmosphère d'azote. Celle-ci s'effectue suivant deux mécanismes primaires qui fournissent : le premier de l'acétone et NiO, le second de l'anhydride acétique et NiO; ces deux derniers sont transformés en acide acétique et Ni_3C au cours de réactions secondaires.

La thermolyse des sels d'acides carboxyliques peut s'effectuer suivant au moins deux mécanismes susceptibles d'être schématisés, le premier par la rupture d'une liaison C—O et d'une liaison C—C et la formation d'une cétone, le second par la rupture d'une liaison C—O et d'une liaison Me—O avec apparition d'anhydride. Dans le cas d'un cation Me^{2+} :



$$Me(RCOO)_2 \rightarrow RCOR + MeCO_3, \tag{1}$$



$$Me(RCOO)_2 \rightarrow (RCO)_2O + MeO. \tag{2}$$

D'après Shemyakin [1], le schéma (2) s'appliquerait quelle que soit la nature du métal et du radical acide, la formation de cétone résultant de la décarboxylation ultérieure de l'anhydride au contact de l'oxyde; mais cet auteur n'a mis en évidence l'anhydride et l'oxyde qu'à partir des composés d'argent et de cuivre [[2], [3], [4]]. Une éventuelle pluralité des réactions primaires de décomposition peut donc être envisagée et, sur la base de calculs thermodynamiques, Yakerson [5] conclut que la thermolyse des acétates de cuivre et d'argent est possible suivant (2), tandis que celle des acétates alcalins et alcalino-terreux n'est réalisable que suivant (1). Cependant, bien que pour les composés de cuivre et d'argent la formation d'acétone reste thermodynamiquement possible, elle n'est pas signalée, ou seulement en très faible proportion [[6], [7]].

Il semblerait donc que les deux modes de décomposition envisagés s'excluent l'un l'autre. Pourtant dans les produits gazeux de thermolyse sous vide de l'acétate de nickel, Leicester et Redman [8] constatent, dans certains cas, la présence d'acétone qu'ils attribuent à l'action catalytique du nickel sur l'anhydride. Une étude approfondie de l'évolution thermique de ce sel paraissait donc susceptible d'apporter des précisions quant au mécanisme de thermolyse des carboxylates métalliques.

L'acétate de nickel tétrahydraté a été préparé par double décomposition du sulfate de nickel et de l'acétate de baryum, et purifié par deux recristallisations. L'évolution de l'échantillon a été suivie par l'emploi conjugué des techniques d'analyse thermogravimétrique, thermomagnétique et thermique différentielle, complétées par l'analyse chimique ou radiocristallographique des produits solides et gazeux de la réaction. Dans la

majorité des essais, la prise de 50 mg (0,2 mmole) est déshydratée sous vide, à température ambiante pour éviter l'hydrolyse du sel [9]; le chauffage est ensuite effectué en courant d'azote renfermant moins de 5.10^{-6} d'oxygène.

La décomposition a d'abord été réalisée au cours de chauffages à température croissante. La réaction principale fournit un mélange de carbure Ni_3C, d'oxyde NiO et de carbone (résultats en accord avec ceux de Leicester et Redman); elle est suivie de la réduction de NiO et de la décarburation

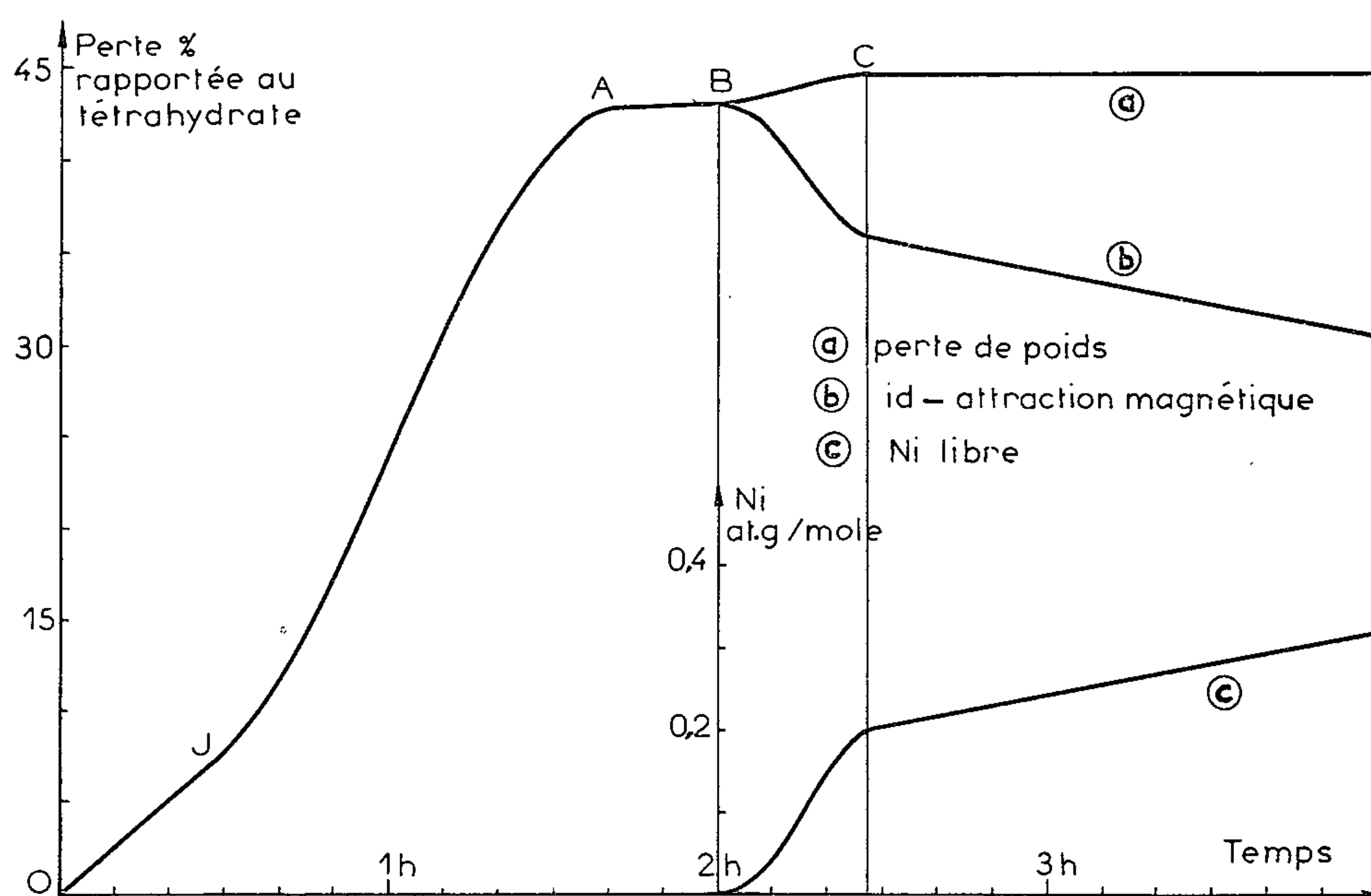
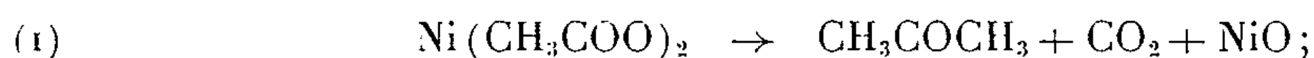


Fig. 1.

de Ni_3C avec apparition de nickel. De plus, la décomposition elle-même paraît correspondre à deux réactions successives mises en évidence par deux pics endothermiques consécutifs sur les courbes d'A. T. D.

Ces premiers résultats ont été confirmés par une série d'expériences en chauffage isotherme. L'analyse des produits gazeux, des vapeurs condensables et des résidus solides trempés en cours de réaction, et la comparaison des pertes de poids et des forces d'attraction magnétique, permettent d'établir la liste des réactions successives. Ainsi à 300°C, d'après le thermogramme (*fig.* 1), quatre étapes principales sont mises en évidence :

1° de O en J :



$$Ni(CH_3COO)_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + NiO; \quad (1)$$

2° de J en B se déroule un ensemble de réactions probablement complexes.

La thermolyse de l'acétate :



$$Ni(CH_3COO)_2 \rightarrow (CH_3CO)_2O + NiO \quad (2)$$

est suivie de la décomposition d'une partie de l'anhydride,



(3) $(CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3COOH + C + CO + H_2$

catalysée dès 200° par le nickel [10]; simultanément, NiO est partiellement réduit et carburé par les produits de (3); l'eau formée transforme plus ou moins complètement l'anhydride non décomposé en acide.

Au terme de ces deux étapes qui correspondent aux deux mécanismes primaires envisagés, le bilan rapporté à 1 mole d'acétate, se traduit par la

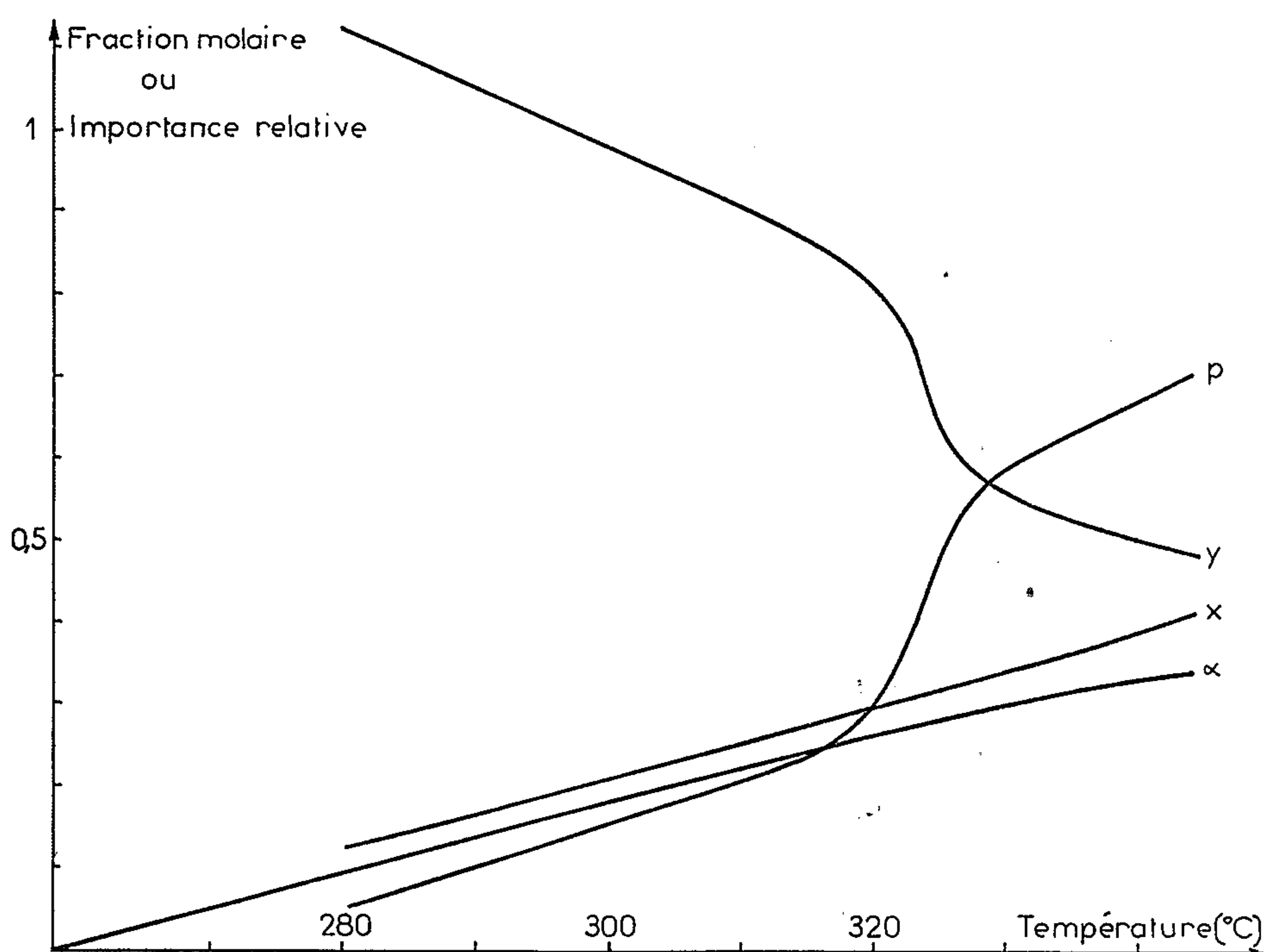


Fig. 2.

formation (à 300°C) de 0,16 NiO, 0,28 Ni_3C, 0,17 C, 1,0 CH_3COOH, 0,20 CH_3COCH_3, 0,64 CO_2, 0,3 CO et 0,3 H_2;

3° de B en C l'oxyde subsistant est réduit en totalité par le carbone libre avec dégagement de CO_2.

4° au-delà de C :



$$Ni_3C \rightarrow 3Ni + C.$$

Le déroulement de cet ensemble de réactions a été suivi au cours de trente chauffages isothermes réalisés entre 258 et 346°. Sur la figure 2, on a porté pour chaque essai en fonction de la température : les quantités (x) d'acétone et (y) d'acide + anhydride acétiques recueillies, (p) d'oxyde NiO dans le résidu obtenu en B, exprimées en mole par mole d'acétate initial et α, fraction d'acétate décomposée pendant l'étape OJ. L'importance relative du processus (1) augmente avec la température.

Au-dessus de 320° l'augmentation rapide de p coïncide avec la diminution de y; en effet, à cette température, la réduction de NiO par CO et C est ralentie par l'élévation du taux de CO_2 provenant de la décomposition de CH_3COOH en présence de nickel, décrite par Sabatier et Senderens ([11]), ainsi que de la dismutation de CO. Nous avons vérifié que dans le résidu de thermolyse de l'acétate en atmosphère de CO_2, la proportion de NiO est toujours élevée.

Les énergies d'activation des processus (1) et (2) étant respectivement de $74,2 \pm 1,6$ kc/mole et $38,4 \pm 2,2$ kc/mole, la vitesse du premier phénomène croît beaucoup plus vite avec la température que celle du second.

De ces résultats, on peut conclure que l'acétate de nickel se décompose suivant deux réactions primaires d'autant plus distinctes que leur déclenchement en atmosphère d'azote est décalé dans le temps; elles correspondent aux deux mécanismes envisagés par Yakerson. Les modes de décomposition (1) et (2) sont thermodynamiquement possibles pour un certain nombre de carboxylates, le second n'étant cependant pas accessible aux sels des métaux alcalins et alcalino-terreux. Une classification des carboxylates peut ainsi être envisagée suivant la nature du métal; lorsqu'il est très électropositif, la décomposition a lieu suivant le premier mécanisme; dans les autres cas, elle semble se produire uniquement suivant le second mécanisme, bien que le premier demeure thermodynamiquement possible.

L'acétate de nickel pour lequel nous avons mis en évidence la dualité du processus de thermolyse, se situe au centre de cette classification. Il n'est pas exclu que d'autres carboxylates se décomposent également suivant les deux mécanismes, l'un des deux étant généralement prépondérant.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) M. M. Shemyakin, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Otd. Khim. Nauk*, n° 8, 1961, p. 1515-1516.

(2) S. Y. Kanevskaya, M. M. Shemyakin et E. M. Bamdas-Shemyakina, *Ber.*, 67 B; 1934, p. 1518-1522 et 69 B, 1936, p. 257-265.

(3) S. Y. Kanevskaya et M. M. Shemyakin, *Ber.*, 69 B, 1936, p. 2152-2157.

(4) E. M. Bamdas et M. M. Shemyakin, *Zh. Obshch. Khim.*, 18, 1948, p. 324-336 et 629-636.

(5) V. I. Yakerson, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Otd. Khim. Nauk*, n° 6, 1963, p. 1003-1011.

(6) A. Ancel et A. V. Harcourt, *J. Chem. Soc.*, 81, 1902, p. 1385-1402.

(7) J. A. Hill, C. B. Murphy et G. P. Schacker, *Anal. Chim. Acta*, 24, n° 6, 1961, p. 496.

(8) J. Leicester et M. J. Redman, *J. appl. Chem.*, 12, n° 8, 1962, p. 357-366.

(9) J. L. Dorémieux et A. Boulle, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 452.

(10) A. Mailhe, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4e série, 5, 1909, p. 616-623 et 814-819.

(11) P. Sabatier et J. B. Senderens, *Ann. Chim. Phys.*, 8e série, 4, 1905, p. 477.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines,*
60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés des phases intermédiaires des systèmes formés par la chaux avec les oxydes de terres rares de type* C (Tl_2O_3). Note (*) de Mlle **Francine Queyroux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous nous proposons, dans cette Note, de décrire les systèmes formés par la chaux avec les oxydes de dysprosium et d'ytterbium.

L'oxyde de dysprosium présente deux variétés allotropiques : l'une est cubique de type C(Tl_2O_3), l'autre monoclinique de type B [(1), (2)]. La transformation réversible $C \rightleftharpoons B$ se produit aux environs de 2000°C [(1) à (3)]. L'oxyde d'ytterbium est cubique de type C à toute température.

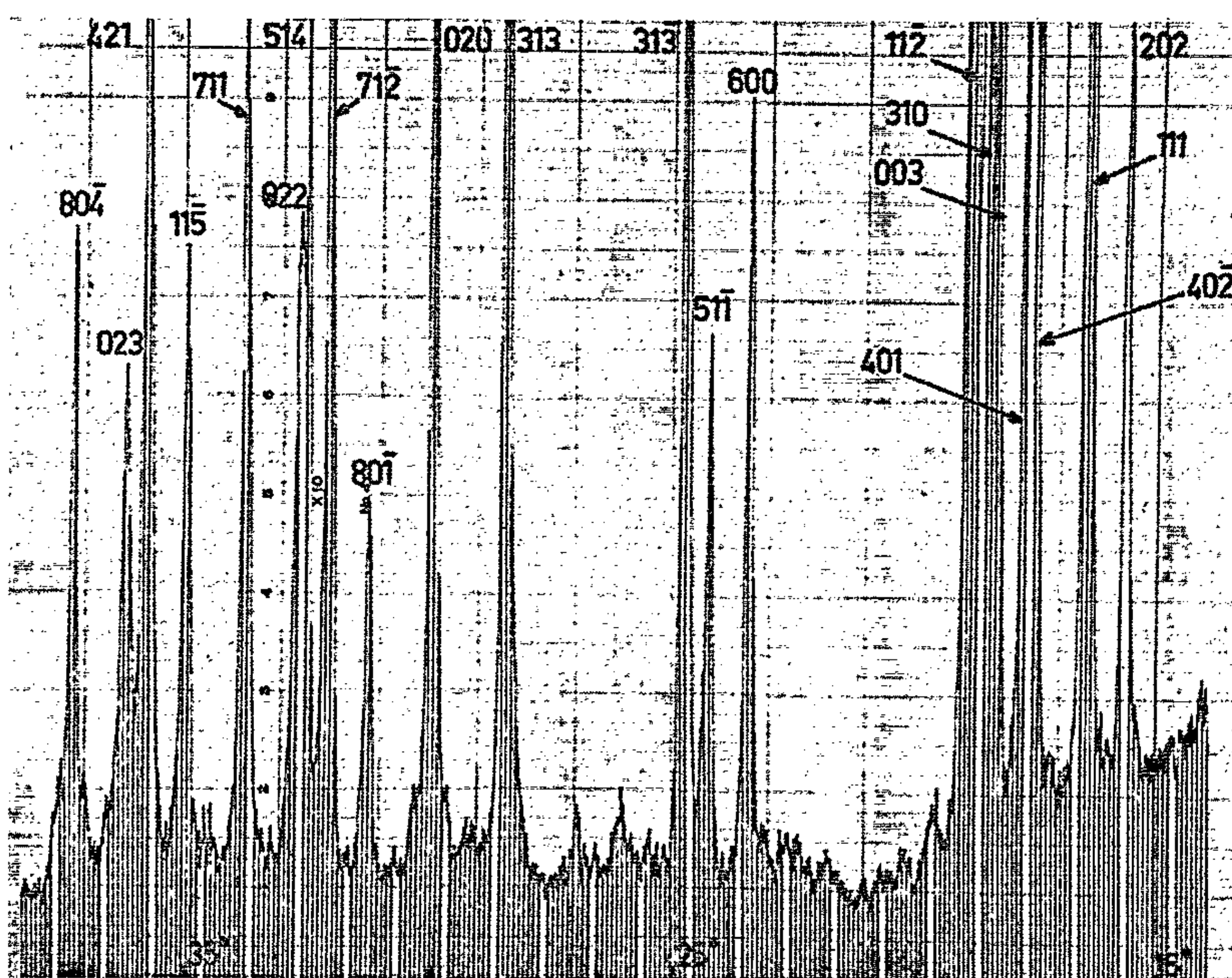


Fig. 1. — Diagramme de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda K_\alpha Co$) de la solution solide monoclinique de type B obtenue après chauffage à 1800°C d'un échantillon de composition 75 moles % Dy_2O_3-25 moles % CaO.

Les échantillons sont préparés par réaction à l'état solide entre le carbonate de calcium anhydre et l'oxyde M_2O_3 considéré. Après frittage à 1200°C, les échantillons sont fondus au four à image, trempés puis recuits à différentes températures comprises entre 1000 et 2 000°C.

Dans les diagrammes d'équilibre M_2O_3-CaO, on rencontre les phases suivantes :

1° Une solution solide monoclinique (B). La dissolution de chaux dans l'oxyde Dy_2O_3 entraîne un abaissement de la température de transformation $B \rightleftharpoons C$. Le domaine d'homogénéité de cette solution solide mono-

clinique s'étend de 20 à 30 moles % CaO à 1800°C et se termine à 1500°C par un point eutectoïde correspondant environ à la composition 72 % Dy_2O_3-28 % CaO (*fig.* 1 et 2).

La dissolution de la chaux dans l'oxyde d'ytterbium entraîne également la formation d'une phase monoclinique B alors que cette forme n'existe pas pour l'oxyde pur. Cette solution solide est stable au voisinage de la température de fusion dans un domaine s'étendant de 33 à 45 moles % CaO.

L'addition de chaux aux oxydes de terres rares a donc pour effet de stabiliser la forme B de ces oxydes.

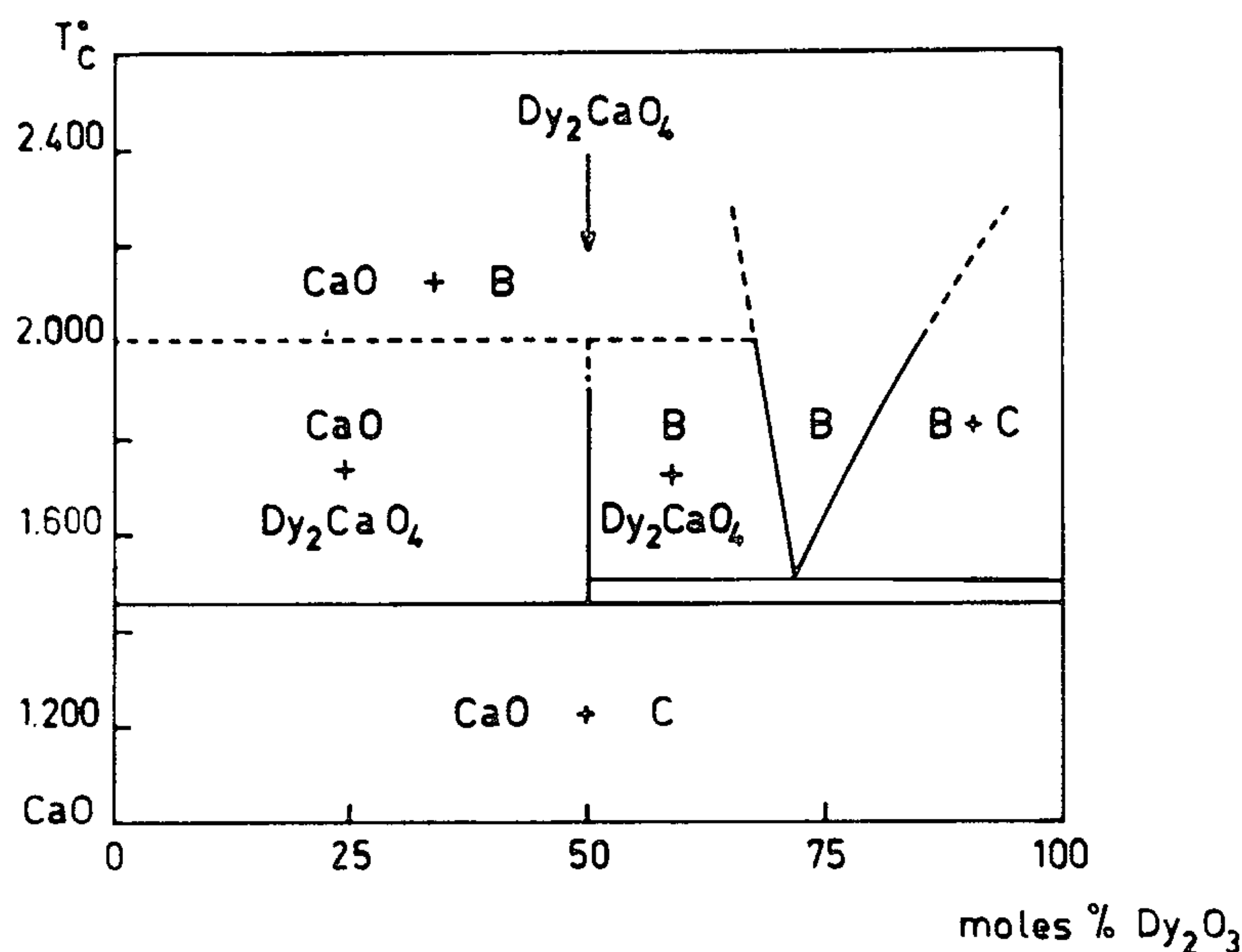


Fig. 2. — Diagramme d'équilibre du système CaO-Dy_2O_3.

2° *Les composés* CaM_2O_4.

Ces composés existent dans les deux systèmes envisagés. Le composé $CaYb_2O_4$ précédemment signalé [(4), (5)] est stable seulement entre 1850 et 1 950°C.

Le composé $CaDy_2O_4$ existe entre 1450 et 2 000°C.

Tous deux sont stœchiométriques et se décomposent avant de fondre pour donner :

— soit de la chaux et la solution solide B dans le cas du système Dy_2O_3-CaO;

— soit le composé $Ca_2Yb_2O_5$ et la solution solide B dans le cas du système Yb_2O_3-CaO.

Le diagramme de Debye-Scherrer de $CaYb_2O_4$ est voisin de celui du composé $CaSc_2O_4$, orthorhombique de type $CaFe_2O_4$ (6). Cependant, pour rendre compte de toutes les interférences du diagramme, il est nécessaire

d'envisager une légère déformation monoclinique de la maille orthorhombique. Nous avons déterminé les paramètres de cette maille :

$$\left.\begin{array}{l} a = 9,729\,\text{Å} \pm 0,009 \\ b = 3,322\,\text{Å} \pm 0,003 \\ c = 11,567\,\text{Å} \pm 0,010 \end{array}\right\} \beta = 89^\circ 48' \pm 5',$$

et son volume $V = 374\,\text{Å}^3$.

La maille contient quatre groupements $CaYb_2O_4$.

Nous n'avons pu encore déterminer la structure de $CaDy_2O_4$.

3° *Les composés* $Ca_2M_2O_5$ *et* $Ca_3M_2O_6$.

Ces composés n'existent que dans le système $CaO-Yb_2O_3$. Le composé $2\,CaO-Yb_2O_3$ ($Ca_2Yb_2O_5$) est stable de 1800 à 2 100°C. Il est stœchiométrique. Il convient de noter que sa structure est différente de celle du composé $2\,CaO.Fe_2O_3$.

Le composé $3\,CaO-Yb_2O_3$($Ca_3Yb_2O_6$) est stable seulement au voisinage de la fusion. Nous n'avons pu l'obtenir à l'état pur.

Nos expériences précédentes ont montré que l'addition à un oxyde de terre rare de type (B) (par exemple Gd_2O_3) d'un oxyde de métal tétravalent (ThO_2 ou ZrO_2) entraînait la formation d'une phase cubique (type C) [(7), (8)]. Inversement, l'addition à un oxyde de type (C) (Yb_2O_3) d'un oxyde de métal bivalent (CaO) stabilise la forme B.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) M. Perez y Jorba, F. Queyroux et R. Collongues, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 84, 1961, p. 401.

(2) I. Warshaw et R. Roy, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2048.

(3) M. Foex, J. P. Traverse et J. P. Coutures, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3670.

(4) T. L. Barry, V. S. Stubican et R. Roy, *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 43, 1964, p. 259.

(5) F. P. Glasser et L. S. Dent Glasser, *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 44, 1965, p. 299.

(6) J. R. Carter et R. S. Feigelson, *J. Amer. Cer. Soc.*, 47, 1964, p. 141.

(7) R. Collongues, J. Lefèvre, M. Perez y Jorba et F. Queyroux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 149.

(8) M. Perez y Jorba, *Thèse*, Paris, 1962.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Zircone non stœchiométrique et stabilisation de la zircone quadratique.* Note (*) de MM. **Jacques Livage** et **Charles Mazières**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié par radiocristallographie, l'influence des traitements thermiques sur la zircone noire, non stœchiométrique, obtenue par déshydratation et chauffage sous vide (ou sous argon) de précipités d'oxyde de zirconium hydraté. La forme quadratique, obtenue lors de la cristallisation, présente une bonne stabilité, contrairement à ce qui est observé lorsqu'on opère à l'air (zircone blanche « normale »). Cette stabilisation est attribuée aux lacunes d'oxygène. Elle permet d'envisager la préparation d'un réfractaire de zircone pure noire ne présentant plus — du moins en atmosphère inerte — l'inconvénient de la transformation monoclinique quadratique vers 1000°C.

On sait que ZrO_2 obtenu par cristallisation au chauffage d'un précipité « amorphe » d'oxyde hydraté apparaît d'abord sous la forme quadratique ([1]). Il s'agit là d'une phase qui n'est stable en principe qu'au-dessus de 1100°C. Effectivement elle se transforme très rapidement en zircone monoclinique par traitement thermique à 800°C par exemple. Il est bien connu d'autre part que la transformation réversible monoclinique $\rightleftharpoons$ quadratique (vers 1000°C) constitue un grave inconvénient dans l'emploi de la zircone comme réfractaire; cette difficulté est en général tournée en stabilisant la phase haute température sous forme de solutions solides de différents oxydes tels que CaO ou MgO [([2]), ([3]), ([4])].

Par ailleurs, l'oxyde de zirconium non stœchiométrique (zircone noire) a été obtenu par plusieurs auteurs et de différentes façons : Étude systématique du système zirconium-oxygène ([5]), électrolyse en phase solide d'une zircone stabilisée par addition d'oxydes étrangers ([6]), précipitation d'oxyde de zirconium hydraté suivi de déshydratation et de cristallisation par chauffage sous vide ou sous atmosphère inerte ([7]).

Nous avons voulu comparer la stabilité de la forme quadratique des zircones noires obtenues par ce dernier processus ([7]), à celle des zircones blanches obtenues en atmosphère ordinaire.

Voici quelques résultats, essentiellement déduits de l'analyse radiocristallographique des poudres, après différents traitements thermiques :

Les deux types de zircone étant rapidement portés à des températures de 800 à 1200°C, puis refroidis, la zircone blanche est toujours monoclinique en fin de cycle; au contraire la zircone noire conserve, après le cycle complet en atmosphère inerte, la forme quadratique (*fig.* 1).

Des traitements isothermes à $t < 1100$°C ont été réalisés, respectivement à l'air pour la zircone blanche et sous atmosphère inerte ou sous vide pour

la zircone noire. La transformation de cette dernière n'apparaît que très lentement (*fig.* 2 *a* et 2 *b*) : c'est ainsi qu'après 2 jours à 900°C sous un vide de 7.10^{-4} tor, la forme quadratique n'est pas encore totalement détruite. (Il suffit au contraire de quelques minutes pour que la zircone blanche passe entièrement sous forme monoclinique.)

Si maintenant, lors du traitement thermique à 900°C de l'oxyde non stœchiométrique, on introduit de l'oxygène dans le tube laboratoire grâce à une fuite réglable, la transformation est considérablement accélérée, en même temps que se comble l'écart à la stœchiométrie et que la coloration s'atténue.

Il apparaît donc que la non-stœchiométrie entraîne une stabilisation relativement efficace de la forme haute température de la zircone, sans qu'il soit nécessaire d'introduire des oxydes étrangers.

Des essais de frittage et de dilatométrie, sous vide et sous argon, sont en cours. Ils devraient permettre de confirmer l'absence de transformation et de fracture sur des échantillons compacts de zircone noire, traversant le domaine critique autour de 1000°C.

On peut s'interroger sur le mécanisme même de cette stabilisation : il est généralement admis ([3]) que l'introduction d'oxydes étrangers du type MO_x, avec $x < 2$, a pour effet de créer des lacunes dans le réseau des anions; ces lacunes, en accroissant l'espace disponible pour les oxygènes restant permettent d'éviter la déformation brutale au-dessous de 1000°C du réseau quadratique en réseau monoclinique. On peut penser que le mécanisme de stabilisation de nos zircones non-stœchiométriques (du type $ZrO_{1,96}$ par exemple) fait également intervenir l'existence de lacunes d'oxygène, créées par le mode particulier de préparation, et consi-

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1.

(*a*) Diagramme de référence (CuK_α, température ordinaire) d'une zircone blanche obtenue par précipitation, puis déshydratation et enfin traitement à 1200°C à l'air pendant 2 mn. La forme quadratique s'est totalement transformée en monoclinique.

(*b*) Zircone noire obtenue par un processus parallèle, mais sous vide. Elle a essentiellement conservé la forme quadratique.

Fig. 2.

(*a*) Diagramme d'une zircone noire après traitement à 900°C, sous vide de 7.10^{-4}tor pendant 7 h.

(*b*) Après 33 h du même traitement la forme quadratique est encore présente à côté de la monoclinique.

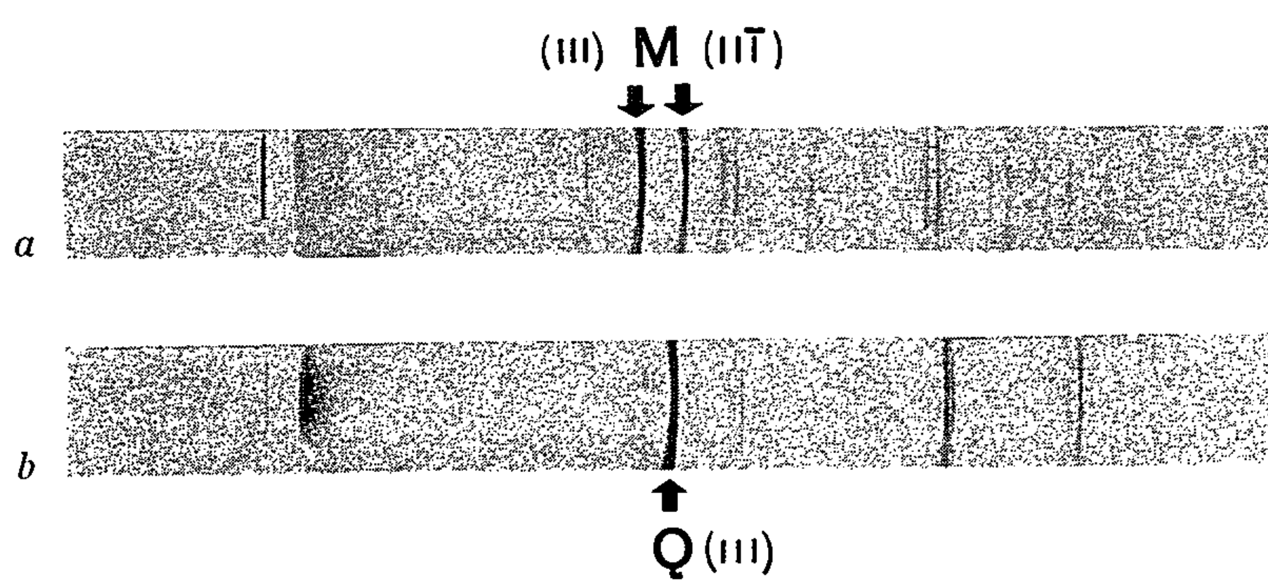


Fig. 1.

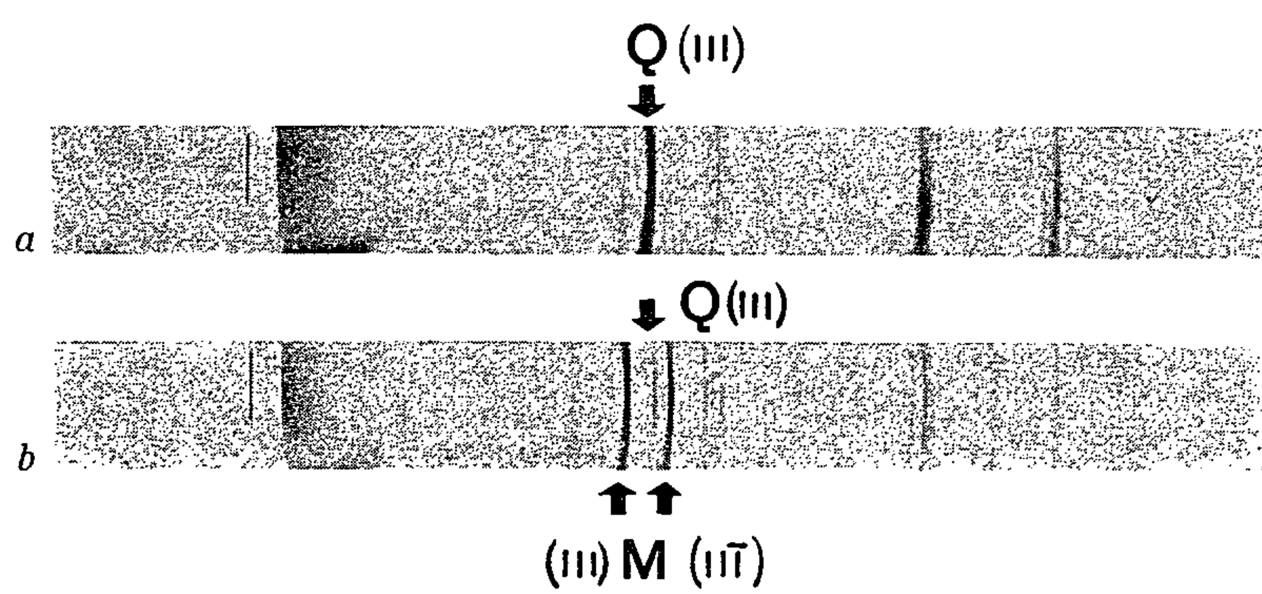


Fig. 2.

dérer ces zircones comme un cas particulier de solution solide de ZrO_x, (avec $x < 2$), dans ZrO_2.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) G. L. Clark et D. H. Reynolds, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 1937, p. 711.

(2) P. Duwez, F. Odell et F. M. Brown, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 35, 1952, p. 107.

(3) H. J. Stöcker, *Ann. Chim.*, 1960, p. 1459.

(4) R. Collongues et J. Stöcker, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3641.

(5) R. F. Domagala et D. J. Mc Pherson, *J. Metals, Trans. A. I. M. E.*, 200, 1954, p. 238.

(6) G. Béranger, P. Desmarescaux et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1961.

(7) J. Livage et Ch. Mazieres, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5047.

(*E.N.S.C.P., Laboratoire de Chimie minérale,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

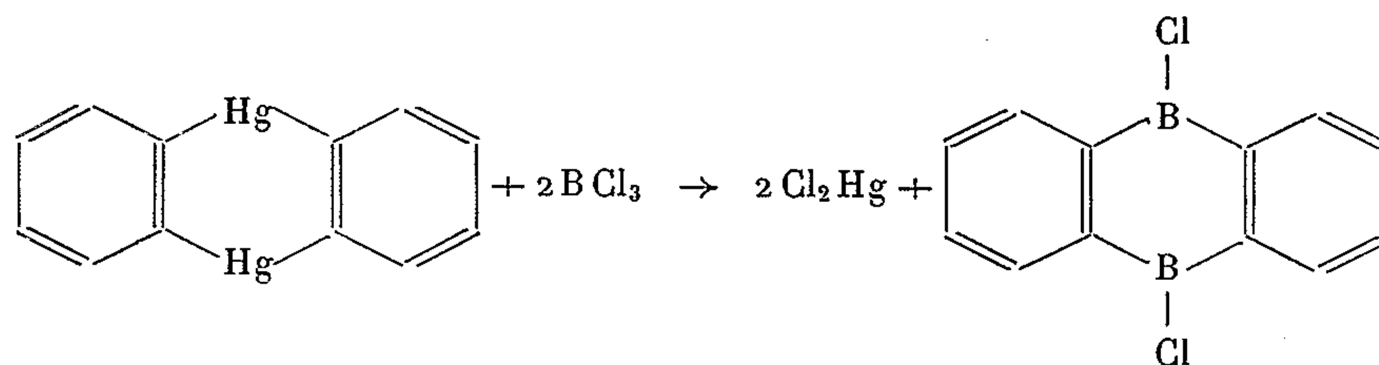
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de nouveaux dérivés cycliques organoboriques.* Note (*) de M. **René Clément**, présentée par M. Georges Champetier.

Par action du trichlorure de bore sur l'orthodiphénylène dimercure, il est possible d'accéder aux dérivés B substitués du dibora-9.10 anthracène, par l'intermédiaire du dérivé dichloré de ce dernier.

Parmi les progrès considérables accomplis ces dernières années dans la chimie des composés organoboriques, les dérivés hétérocycliques semblent promis à un avenir intéressant en raison de la stabilité à l'hydrolyse que leur confère parfois la cyclisation, en particulier quand celle-ci donne un caractère aromatique à la molécule. C'est le cas par exemple, des dérivés appelés « Borazaro ».

Parmi les hétérocycles ne contenant que du bore et du carbone on connaît peu de composés possédant deux atomes de bore sur le cycle. Ces composés sont généralement peu stables thermiquement (1).

Nos travaux nous ont amené à la préparation de dérivés B substitués du dibora-9.10 anthracène. L'action du trichlorure de bore sur le diphénylène dimercure (2) conduit au dichloro-9.10 dibora-9.10 anthracène.



Le trichlorure de bore est ajouté avec un excès de 50 % à une suspension du dérivé mercurique dans le toluène anhydre. Après addition ménagée du trichlorure de bore dans la suspension refroidie à — 70°, le mélange réactionnel est chauffé à reflux plusieurs heures. Un réfrigérant à alcool refroidi par de la glace carbonique assure le reflux du trichlorure de bore. Après refroidissement, filtration du chlorure mercurique formé et évaporation du toluène, le dichloro-9.10 dibora-9.10 anthracène brut est recueilli avec un rendement de 80 %. Le produit est purifié par sublimation sous pression réduite vers 140° et se présente sous forme d'aiguilles jaunes se décomposant au-dessus de 300° sans fondre. Par hydrolyse ménagée on obtient le dihydroxy-9.10 dibora-9.10 anthracène, précipité sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il est facile de le recristalliser à partir de ses solutions toluéniques.

Par chauffage ou par ébullition de la solution toluénique, on obtient un composé blanc insoluble dans les solvants organiques précipités, soluble dans une solution aqueuse alcaline, d'où reprécipite par acidification le dihydroxy-9.10 dibora-9.10 anthracène. Il s'agit vraisemblablement d'un polyanhydride de l'acide diborinique.

La structure de ces composés a été identifiée par :

— L'analyse élémentaire du dihydroxy-9.10 dibora-9.10 anthracène (calculé %, C 69,35; H 4,85; B 10,41; trouvé %, C 66,72 à 69,64; H 5,16; B 10,48).

— La masse moléculaire par cryoscopie du di-(diméthylamino)-9.10 dibora-9.10 anthracène (calculé, 262; trouvé, 245).

— Le dosage du chlore sur le dichloro-9.10 dibora-9.10 anthracène (calculé, 28,97 %; trouvé, 27,30 %).

Signalons : *a*. la difficulté des dosages du carbone sur certains dérivés organoboriques; *b*. l'instabilité des dérivés chlorés ou azotés préparés, expliquant certains résultats d'analyse légèrement aberrants.

— L'action de l'eau oxygénée à 110 volumes sur le dihydroxy-dibora-anthracène conduit à l'acide borique et à l'orthodiphénol identifié par son point de fusion et ses réactions spécifiques, ce qui confirme la structure envisagée pour le composé.

Son spectre infrarouge révèle l'orthodisubstitution du noyau phényle (bandes d'absorption à 13,4 μ et spectre développé entre 5 et 6 μ) et la présence des liaisons B—OH, B—C et B—Φ. Une bande d'absorption à 7,92 μ correspondrait à la liaison Φ—B—Φ ([5]). Mais ce spectre présente des bandes non interprétées, dont certaines sont vraisemblablement attribuables à la structure électronique propre au noyau dibora-9.10 anthracène. Dans ce composé, en effet, l'exaltation des noyaux phényle due à la présence voisine des atomes de bore est susceptible de donner à l'ensemble une structure aromatique dans des conditions analogues à celles observées par Koster dans le cas du bora-9 fluorène ([3]). Le spectre d'absorption ultraviolet du dihydroxy-9.10 dibora-9.10 anthracène confirme cette hypothèse. Il présente une similitude avec le spectre présenté par l'anthracène ([4]). On retrouve les deux familles de bandes observées pour ce dernier, un effet hypsochrome assez prononcé déplaçant les pics à 235 et 242 mμ pour le premier groupe et entre 258 et 308 mμ pour le second. Ainsi qu'il était prévisible l'effet aromatique est fortement diminué sur les dérivés azotés B substitués par suite de la stabilisation électronique apportée au noyau du bore par un azote voisin.

Certains dérivés ont été préparés.

Le di-(diméthylamino)-9.10 dibora-9.10 anthracène, $É_{13}$ 148-150°, fond à 25-26°.

Le dihydroxy-9.10 dibora-9.10 anthracène forme avec l'éthanolamine et l'hydroxy-8 quinoléine des dérivés caractéristiques du type « scorpion» ; le premier fond à 248°, le second jaune vif se décompose vers 330° avant fusion.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) KOSTER, *Adv. in organometallic Chem.*, ii, 1964, p. 318.
(2) VECCHIOTTI et PANCIERA, *Gaz. Chem. Ital.*, 60, 1930, p. 904.
(3) KOSTER et BENEDIKT, *Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 419.
(4) MARTYNOFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 164.
(5) BELLAMY, GERRARD et LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2412.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Groupe des Laboratoires de Vitry-Thiais, C.N.R.S.,
1, rue Henri-Dunant, 94-Thiais.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés d'amides dérivant des N-méthylpipéridines.* Note (*) de Mlles **Jacqueline Camy-Palou**, **Josette Parrot** et M. **Marcel Paty**, présentée par M. Georges Champetier.

Les N-acétyl- et N-chloroacétylpipécolines ont été préparées afin de comparer leurs propriétés à celles des amides dérivant de la pipéridine et de la pyrrolidine. Leurs spectres infrarouges présentent de grandes ressemblances, et la chromatographie en phase gazeuse donne des résultats très analogues, conduisant aux mêmes conclusions sur leur stabilité.

Poursuivant l'étude qui a déjà fait l'objet de plusieurs publications sur des corps dérivant de composés hétérocycliques azotés saturés [(1) à (4)], nous avons préparé les amides N-substitués correspondant aux trois pipécolines et aux acides acétique et chloroacétiques, afin de comparer leurs propriétés à celles des composés similaires dérivant de la pipéridine et de la pyrrolidine [(5), (6)].

Comme ces derniers, ils ont été obtenus par action des bases sur les chlorures d'acides, en solution dans l'éther anhydre, avec des rendements de 70 à 80 %. Ceux qui correspondent aux acides di- et trichloroacétiques peuvent aussi être préparés par action des bases sur les esters de ces acides.

Aucun de ces amides n'avait encore été décrit. Nous indiquons dans le tableau suivant leurs principales propriétés physiques et leurs réfractions moléculaires. Leurs analyses élémentaires ont donné d'excellents résultats.

Leur fonction amide a été vérifiée par leur hydrolyse en milieu chlorhydrique aqueux : celle-ci conduit au chlorhydrate de la pipécoline et à l'acide acétique ou chloroacétique correspondant.

Propriétés des N-acétyl et N-chloro-acétyl-pipécolines.

Amides.	Aspect physique.	É. (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	R. M. calculé.	R. M. trouvé.
N-acétyl α-pipécoline	Liquide	$105/_{2,5}$	1,4782	0,997	40,911	40,04
N-monochloro-acétyl α-pipécoline	»	$140/_{3,5}$	1,4940	1,160	45,778	44,10
N-dichloro-acétyl α-pipécoline	»	$158/_{2,5}$	1,5125	1,251	50,645	50,36
N-trichloro-acétyl α-pipécoline	»	$148/_{2,5}$	1,5170	1,304	55,51	56,61
N-acétyl β-pipécoline	»	$110/_{2,5}$	1,4740	0,989	40,911	40,05
N-monochloro-acétyl β-pipécoline	»	$140/_{3}$	1,4976	1,126	45,778	45,64
N-dichloro-acétyl β-pipécoline	Cristaux (surfus. F 27°)	$145/_{3}$	1,5064	1,228	50,645	50,80
N-trichloro-acétyl β-pipécoline	Liquide	$160/_{3}$	1,5070	1,288	55,51	56,40
N-acétyl γ-pipécoline	»	$115/_{3}$	1,4798	1,001	40,911	40,80
N-monochloro-acétyl γ-pipécoline	»	$162/_{4}$	1,4950	1,095	45,778	46,70
N-dichloro-acétyl γ-pipécoline	Cristaux (surfus. F 37°)	–	–	–	–	–
N-trichloro-acétyl γ-pipécoline	Cristaux (surfus. F 35°)	–	–	–	–	–

De plus, nous avons fait leurs spectres infrarouges au moyen d'un spectrophotomètre UNICAM S. P. 200 à prisme de NaCl. Les composés ont été passés en solution dans CCl_4 à la concentration de 0,1 mole par litre, dans une cellule de NaCl d'épaisseur 0,5 mm. Les spectres ont le même aspect que ceux des amides dérivant de la pipéridine et de la pyrrolidine : comme eux, ils présentent des bandes très intenses entre 1650 et 1700 cm^{-1}, correspondant aux vibrations de fréquence $\nu_{C=O}$, en bon accord avec celles des amides en général.

Les N-acétylpipécolines ont une bande unique à 1655 cm^{-1}.

Les N-monochloroacétylpipécolines ont aussi une bande unique, à 1660 cm^{-1}.

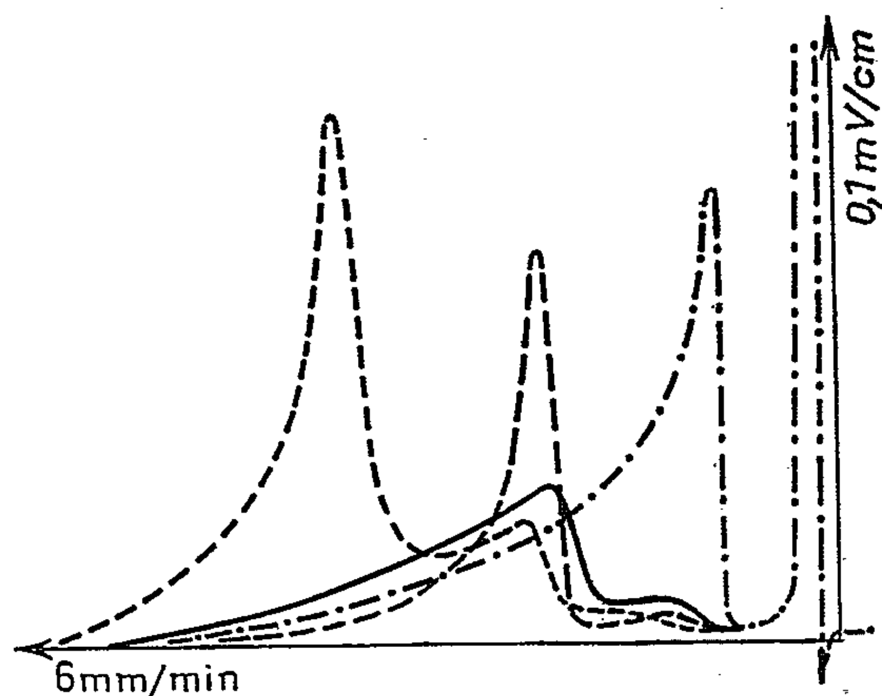


Fig. 1.

—·—·— N-acétylpipéridine; ------- N-dichloroacétylpipéridine;
———— N-chloroacétylpipéridine; ....N-trichloroacétylpipéridine.

Les N-dichloroacétylpipécolines donnent deux bandes, l'une à 1660 cm^{-1} et l'autre à 1680 cm^{-1}. Ces deux bandes sont d'intensités à peu près égales pour l'α-pipécoline, alors que pour la β- et la γ- la bande de fréquence la plus élevée n'apparaît que comme une épaule, plus nettement marquée pour la β-pipécoline.

Enfin, les N-trichloroacétylpipécolines donnent une bande unique à 1680 cm^{-1}.

D'autre part, comme nous l'avions fait pour les amides dérivant de la pipéridine et de la pyrrolidine, nous avons étudié le comportement des N-acétyl- et chloroacétylpipécolines en chromatographie en phase gazeuse. Nous avons utilisé le même appareil (D. A. M. MT 60, type Ugine) à catharomètre à thermistances, et dans les conditions suivantes, qui nous ont donné les meilleurs résultats :

Support : chromosorb P lavé aux acides; phase stationnaire : huile de silicone DC 200; taux d'imprégnation : 30 %; longueur de colonnes : 1 m.

Température d'injection : 155-160°C; température de colonnes : 145-150°C.

Gaz vecteur : hydrogène; débit : 22 l/h, de façon que les composés ne séjournent pas plus de 16 à 20 mn dans l'appareil.

Les chromatogrammes (*fig.* 3, 4 et 5) ont la même allure que ceux des amides dérivant de la pipéridine et de la pyrrolidine (*fig.* 1 et 2). Ils présentent des pics dissymétriques, à fronts assez abrupts, surtout pour les corps non halogénés, mais plus étalés pour les pipécolines que

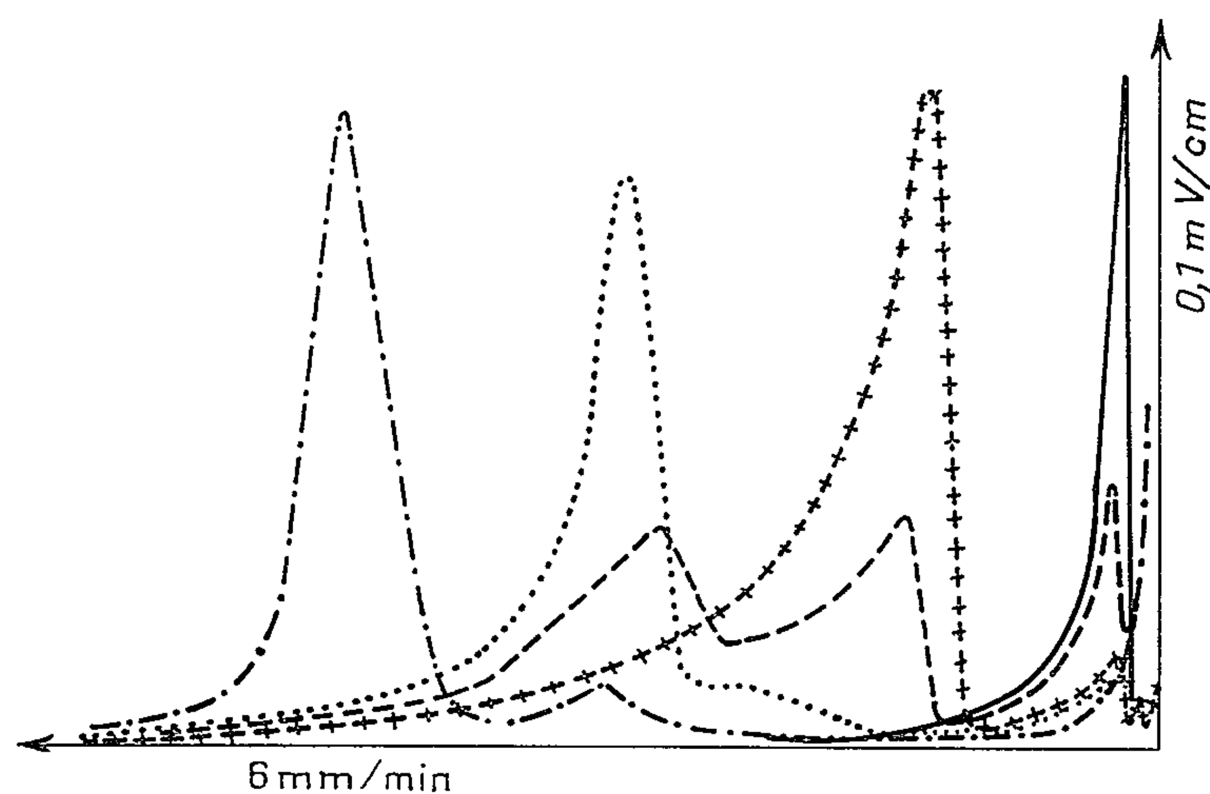


Fig. 2.

——— 1, pyrrolidine; ++++ 2, N-acétylpyrrolidine; ------- 3, N-Chloroacétylpyrrolidine; ············ 4, N-dichloroacétylpyrrolidine; —·—·— 4, N-trichloroacétylpyrrolidine.

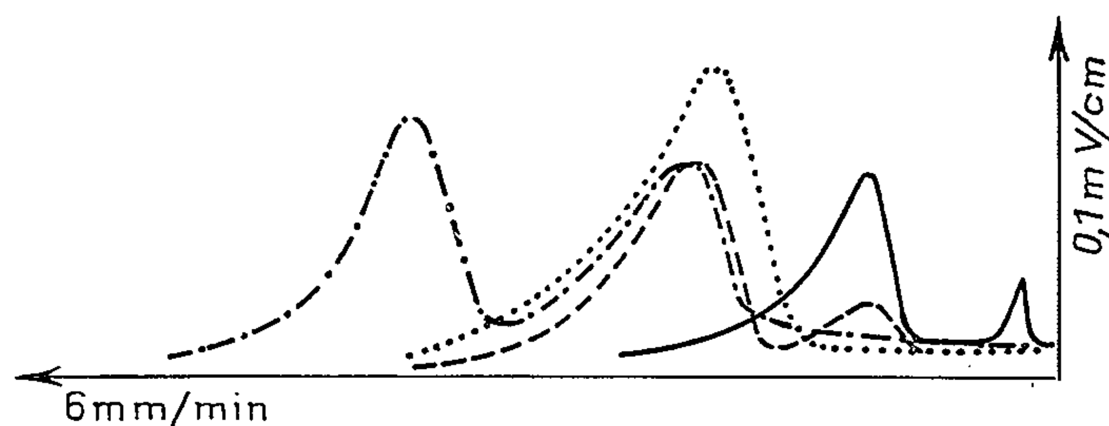


Fig. 3.

——— N-acétyl-α-pipécoline; ------- N-monochloroacétyl-α-pipécoline; ············ N-dichloroacétyl-α-pipécoline; —·—·— N-trichloroacétyl-α-pipécoline.

pour les autres; et l'effet de queue est d'autant plus important que le corps est moins volatil.

Les amides non halogénés et dichlorés donnent un pic unique, ce qui semble indiquer qu'ils sont les plus stables.

Les amides monochlorés, par contre, donnent deux pics, dont l'un correspond à l'amide non halogéné, et l'autre à l'amide dichloré. Il semble donc que, dans les conditions de la chromatographie, l'amide monochloré donne lieu à une réaction de dismutation en amide non chloré et amide dichloré. Nous avons vérifié que celle-ci se produit aussi dès la température ordinaire, mais beaucoup plus lentement, dans le cas de la N-monochloroacétylpipéridine.

Quant aux amides trichlorés, ils sont très stables à la température ordinaire, surtout lorsqu'ils sont cristallisés. Mais, à froid en solution, ou à la température de la chromatographie, ils se décomposent en donnant une quantité de l'amide dichloré d'autant plus forte que leur température d'ébullition est plus élevée. Ceci se traduit par deux pics dont l'un correspond à l'amide trichloré et l'autre à l'amide dichloré.

En plus de ces propriétés révélées par la chromatographie, ces composés sont susceptibles de réagir par leurs atomes d'halogène. Nous avons déjà

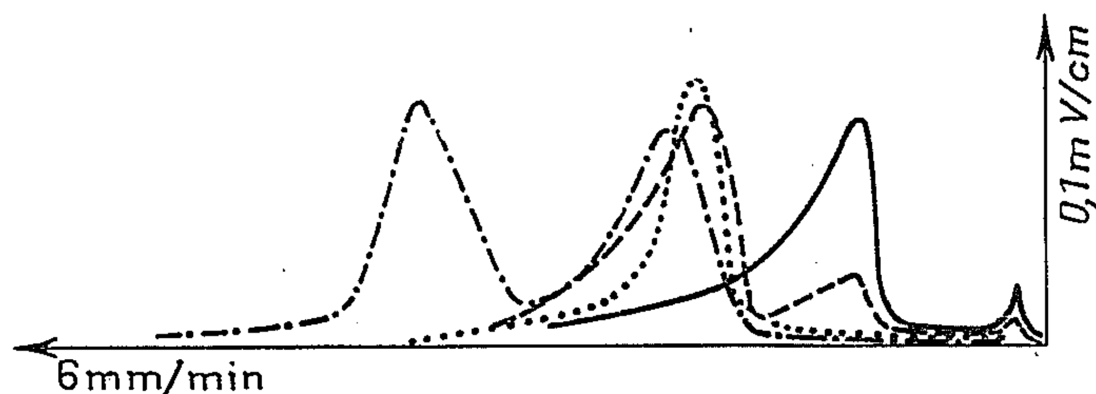


Fig. 4.

———— N-acétyl-β-pipécoline; .... N-dichloroacétyl-β-pipécoline;
- - - - - - - N-monochloroacétyl-β-pipécoline; —·—·— N-trichloroacétyl-β-pipécoline.

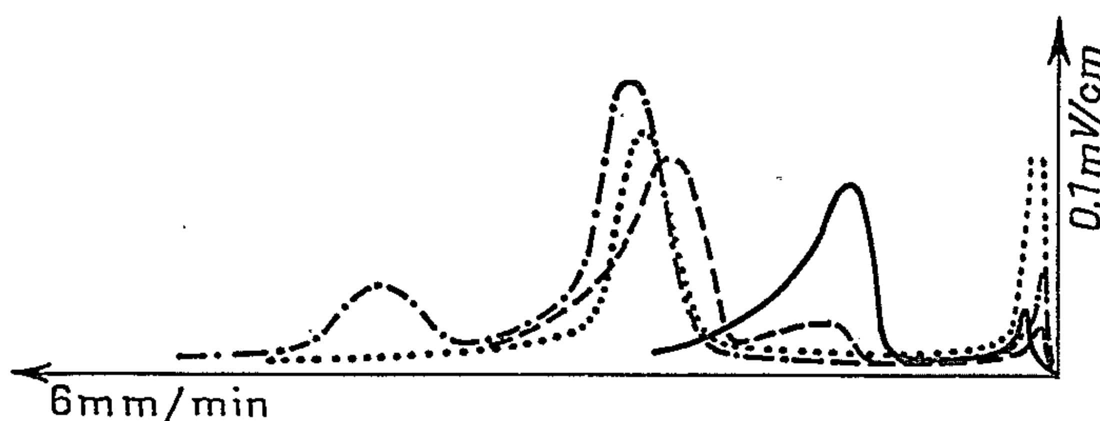


Fig. 5.

———— N-acétyl-γ-pipécoline; .... N-dichloroacétyl-γ-pipécoline;
- - - - - - - N-monochloroacétyl-γ-pipécoline; —·—·— N-trichloroacétyl-γ-pipécoline.

indiqué que la N-monochloroacétylpipéridine agit sur la pipéridine en donnant un amide comportant deux hétérocycles [7]. Nous nous proposons de poursuivre cette étude.

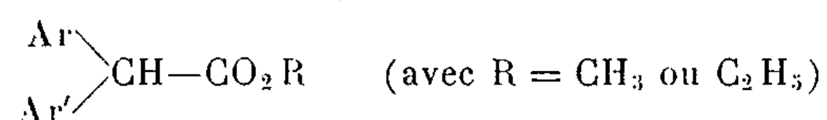
(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) Mme Y. Ursy et M. Paty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3812.
(2) Mlle J. Parrot et M. Paty, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2413.
(3) Mme J. Hervieu, Mlle J. Parrot et M. Paty, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2300.
(4) Mlles S. Garnier et J. Parrot, Mme J. Hervieu et M. Paty, *Bull. Soc. chim.*, 11, 1964, p. 2734.
(5) Mlle J. Parrot, Mmes J. Hervieu et Y. Ursy et M. Paty, *Bull. Soc. chim.*, 5, 1964, p. 1063.
(6) Mlles G. Sibrac et J. Parrot et M. Paty, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 8, 1964, p. 1715.
(7) Mlle J. Parrot et M. Paty, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5898 et *Bull. Soc. chim. Fr.* 11, 1964, p. 2737.

(*Faculté des Sciences, Chimie S. P. C. N.,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

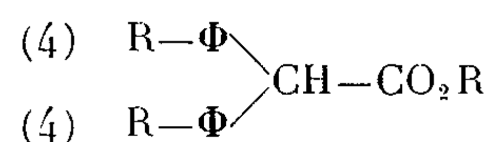
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des esters méthyliques et éthyliques d'acides diarylacétiques.* Note (*) de M. **Auguste Brault**, présentée par M. Georges Champetier.

Des esters diarylacétiques du type



sont préparés sans isolement intermédiaire des acides correspondants. Dans le cas où Ar = Ar' on fait agir directement l'alcool sur le mélange résultant de la condensation d'un carbure aromatique sur le di-(N-morpholino)-acétate de morpholinium; dans le cas où Ar = C_6H_5, l'action directe de l'alcool se fait sur le mélange résultant de la condensation d'un carbure aromatique sur l'acide mandélique.

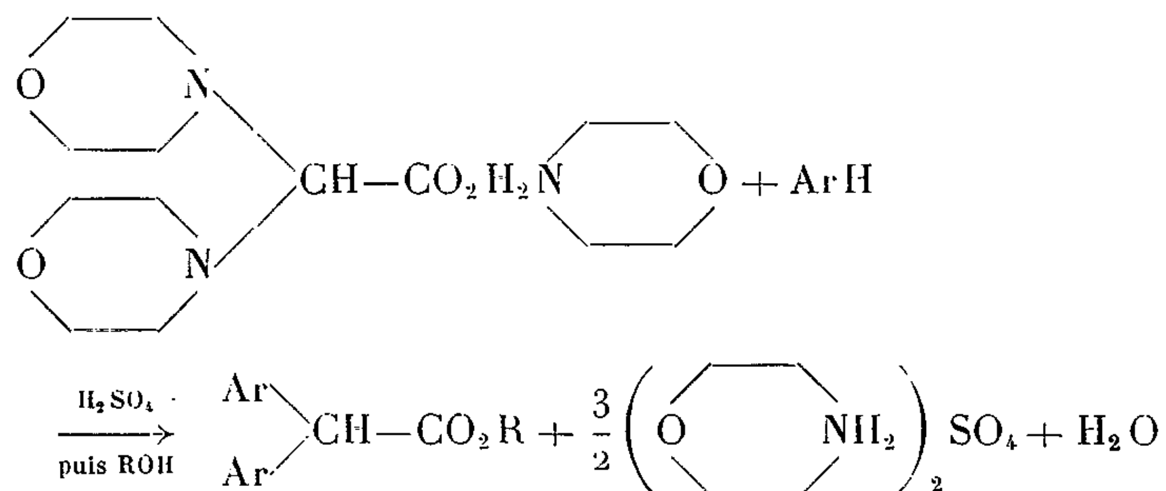
En collaboration avec M. Kerfanto [1], nous avons préconisé une méthode de préparation d'acides diarylacétiques du type



par condensation directe d'un carbure aromatique sur le di-(N-morpholino)-acétate de morpholinium. Ce dernier composé, préparé par action d'un excès de morpholine sur l'acide dichloracétique, est obtenu mélangé avec le chlorure de morpholinium formé dans cette réaction.

Nous avons estérifié directement les acides ci-dessus, sans les isoler, et avons étendu la méthode à quelques carbures aromatiques polysubstitués.

L'ensemble des réactions peut être résumé par le schéma suivant :



Sous agitation et en refroidissant par un bain de glace, on ajoute un excès de carbure à une suspension dans l'acide acétique à 90 % de 0,1 mole de mélange morpholiné (obtenu par action de la morpholine sur 0,1 mole d'acide dichloracétique) [1]. On laisse tomber goutte à goutte 150 à 200 cm^3 d'acide sulfurique à 98° pouvant contenir de 10 à 20 % d'oléum suivant

la réactivité du carbure aromatique utilisé. Lorsque tout l'acide a été ajouté, la température est portée à 70° pendant 2 h. Après refroidissement, on ajoute l'alcool et le mélange est porté à reflux pendant 10 h.

Le contenu du ballon est jeté sur de la glace et l'ester est extrait selon les techniques habituelles.

Le tableau I suivant indique les différents esters ainsi préparés.

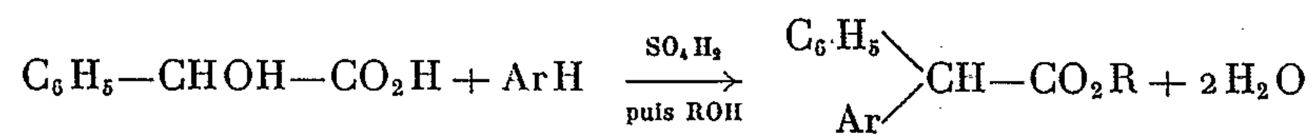
TABLEAU I.

Esters du type $\begin{matrix}Ar \\ Ar\end{matrix}\!\!>\!CH—CO_2R.$

Formule.	Ar.	R.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Rdt % (*).
$C_{15}H_{14}O_2$......	C_6H_5	CH_3	–	59	75
$C_{15}H_{12}Cl_2O_2$...	Cl-4 C_6H_4	CH_3	$163/_{0,4}$	–	53
$C_{15}H_{12}Br_2O_2$...	Br-4 C_6H_4	CH_3	$184/_{0,5}$	–	55
$C_{17}H_{18}O_2$......	CH_3-4 C_6H_4	CH_3	$147/_{0,8}$	–	62
$C_{17}H_{18}O_4$......	CH_3O-4 C_6H_4	CH_3	$177\text{-}178/_{0,3}$	–	60
$C_{19}H_{22}O_2$......	C_2H_5-4 C_6H_4	CH_3	$160/_{0,4}$	–	66
$C_{21}H_{26}O_2$......	$(CH_3)_2CH$-4 C_6H_4	CH_3	$162\text{-}163/_{0,3}$	–	67
$C_{19}H_{22}O_6$......	di-(—OCH_3)-2.5 C_6H_3	CH_3	–	117-118	40
$C_{19}H_{22}O_6$......	di-(—OCH_3)-3.4 C_6H_3	CH_3	–	89	40
$C_{16}H_{16}O_2$......	C_6H_5	C_2H_5	–	58	75

(*) Les rendements sont calculés par rapport à l'acide dichloracétique.

La méthode n'étant pas utilisable pour préparer des esters dans lesquels Ar est différent d'Ar', nous avons dû avoir recours à une autre solution. Nous inspirant de travaux antérieurs [(2), (3), (4)], nous avons utilisé la condensation de carbures aromatiques sur l'acide mandélique pour les esters possédant au moins un groupe phényle. Nous avons mis au point une technique de condensation en utilisant ici encore l'acide sulfurique. Ce procédé, très voisin du précédent sur le plan expérimental, peut s'exprimer par le schéma



$$C_6H_5—CHOH—CO_2H + ArH \xrightarrow[\text{puis ROH}]{SO_4H_2} \begin{matrix}C_6H_5 \\ Ar\end{matrix}\!\!>\!CH—CO_2R + 2\,H_2O$$

Sous agitation et en refroidissant par un bain de glace, on ajoute à un mélange de 0,5 mole d'acide mandélique et de 60 g d'acide acétique, 1 mole de carbure aromatique, puis on laisse tomber goutte à goutte 100 ml d'acide sulfurique à 98 %. Après l'addition d'acide, le mélange est porté à 70° pendant 1 h 30 mn. Après refroidissement, l'alcool est ajouté, et l'on porte le contenu du ballon à reflux pendant 10 h. Le mélange est ensuite traité comme dans le cas précédent.

Le tableau II suivant indique les différents esters ainsi préparés.

TABLEAU II.

Esters du type $C_6H_5(Ar)>CH-CO_5R$.

Formule.	Ar.	R.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Rdt % (*).
$C_{15}H_{14}O_2$......	C_6H_5	CH_3	-	59	85
$C_{15}H_{13}ClO_2$....	Cl-4 C_6H_4	CH_3	$152/_{0,5}$	-	48
$C_{15}H_{13}BrO_2$....	Br-4 C_6H_4	CH_3	$143/_{0,3}$	-	45
$C_{16}H_{16}O_2$......	CH_3-4 C_6H_4	CH_3	$146/_{0,8}$	-	62
$C_{16}H_{16}O_3$......	CH_3O-4 C_6H_4	CH_3	$152/_{0,3}$	-	28
$C_{17}H_{18}O_2$......	C_2H_5-4 C_6H_4	CH_3	$170/_{0,4}$	-	55
$C_{17}H_{18}O_3$......	C_2H_5O-4 C_6H_4	CH_3	$175/_{0,7}$	-	22
$C_{18}H_{20}O_2$.....	$(CH_3)_2CH$-4 C_6H_4	CH_3	$144/_{0,4}$	-	45
$C_{16}H_{16}O_2$......	C_6H_5	C_2H_5	-	58-59	90
$C_{16}H_{15}ClO_2$....	Cl-4 C_6H_4	C_2H_5	-	56-57	48
$C_{16}H_{15}BrO_2$....	Br-4 C_6H_4	C_2H_5	-	64-65	45
$C_{16}H_{15}IO_2$......	I-4 C_6H_4	C_2H_5	-	43-44	45
$C_{17}H_{18}O_2$......	CH_3-4 C_6H_4	C_2H_5	$158-160/_{0,9}$	33-34	60
$C_{17}H_{18}O_3$......	CH_3O-4 C_6H_4	C_2H_5	$150/_{0,3}$	-	24
$C_{18}H_{20}O_2$......	C_2H_5-4 C_6H_4	C_2H_5	$166-168/_1$	-	53
$C_{18}H_{20}O_3$......	C_2H_5O-4 C_6H_4	C_2H_5	$174-176/_{0,9}$	-	20
$C_{19}H_{22}O_2$......	$(CH_3)_2CH$-4 C_6H_4	C_2H_5	$168-170/_1$	-	40

(*) Les rendements sont calculés par rapport à l'acide mandélique.

Il est à signaler que dans ces deux préparations l'addition d'alcool ne peut être faite qu'après la condensation du carbure aromatique. La condensation ne se fait pratiquement pas si l'alcool est présent au début de la réaction.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) A. BRAULT et M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5465.
(2) MICHAËL et JEANPRÊTRE, *Ber.*, 25, 1892, p. 1616.
(3) V. ETTEL, M. SEMONSKY et V. ZIKAN, *Chem. Listy*, 46, 1952, p. 489.
(4) M. E. GRUNDY, WEI-HWA HSU et E. ROTHSTEIN, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 372.

(*Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de quelques cobalticyanures peu solubles de bases organiques.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Jean-François Kergonou**, transmise par M. René Fabre.

Certaines bases organiques (alcaloïdes et bases hétérocycliques notamment) donnent des cobalticyanures peu solubles. Nous avons déterminé les conditions de préparation, les propriétés et les formules de quelques complexes.

Les métallocyanures alcalins donnent des sels peu solubles avec certaines bases azotées. Différents cuprocyanures d'alcaloïdes et de bases organiques ont été décrits par Mesnard [1], les cadmicyanures par Gode [2]. A la suite des travaux de Wagener et Tollens [3], de Malaguti [4], de Bruno [5], de Paglia et Sironi [6] sur quelques cobalticyanures de bases azotées, nous avons étendu les recherches dans ce domaine à quelques alcaloïdes et bases hétérocycliques : strychnine, brucine, spartéine, acridine, isoquinoléine, antipyrine et isopropylantipyrine. Nous avons ainsi préparé un certain nombre de composés, dont nous avons déterminé les formules et décrit les propriétés.

1. Préparation du réactif et des complexes. — On dissout à froid 6 g de cobalticyanure de potassium, cristallisé, préparé suivant la méthode de Bigelow [7], dans 18 ml d'eau. Au moment de l'emploi, cette solution est acidifiée jusqu'à réaction acide au tournesol, puis filtrée. Pour la préparation des complexes d'alcaloïdes, une solution saturée de sulfate d'alcaloïde est additionné d'un léger excès de réactif. Pour les complexes de bases hétérocycliques ou de dérivés de la pyrazolone, on ajoute à la base envisagée une quantité équimolaire d'acide chlorhydrique, on dissout dans le minimum d'eau, on filtre; on ajoute ensuite le réactif en léger excès. Dans tous les cas, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination de l'ion SO_4^{--} ou Cl^-, essoré et séché à 60° pendant 12 h.

2. Méthodes analytiques. — 1° *Dosage du cobalt.* — Le cobalt est dosé gravimétriquement l'état de sulfate. Un poids de substance voisin de 100 mg est additionné, dans un creuset en silice taré, de 0,5 ml d'acide sulfurique pur; on chauffe jusqu'à cessation de fumées blanches, calcine à 650° pendant 30 mn; on reprend par 0,5 ml d'acide sulfurique pur, évapore l'excès d'acide, reprend une seconde fois par 0,5 ml d'acide sulfurique pur et évapore à sec; on porte enfin à 300° pendant 15-20 mn, on laisse refroidir dans un dessiccateur, on pèse.

2° *Dosage de la base.* — *a. Cas des bases non volatiles extractibles par le chloroforme* (strychnine, brucine, isopropylantipyrine) : Un poids de substance voisin de 100 mg est introduit dans un Erlenmeyer de 60 ml; après addition de 5 ml de lessive de soude et de 10 ml d'eau distillée, on laisse

en contact 1 h en agitant fréquemment, on extrait quatre fois par le chloroforme (5, 3, 3, 3 ml); la phase chloroformique est séchée sur sulfate de sodium anhydre; on filtre au-dessus d'une capsule tarée, on évapore le solvant au bain-marie et l'on pèse.

b. Cas des bases entraînables à la vapeur d'eau (isoquinoléine, acridine, spartéine) : On opère sur une quantité de produit voisine de 100 mg; on soumet à un entraînement à la vapeur d'eau dans un appareil de Delattre. Le distillat est recueilli dans 20 ml d'acide sulfurique 0,05 N, dont on dose l'excès par de la soude 0,05 N en présence de rouge de méthyle (isoquinoléine et acridine) ou de phénolphtaléine (spartéine, monobasique vis-à-vis de cet indicateur).

c. Cas de l'antipyrine : On opère sur un poids de produit voisin de 100 mg, qu'on introduit dans un Erlenmeyer de 60 ml; on ajoute 10 ml d'eau et un excès de solution saturée filtrée d'acétate cobalteux; on porte à l'ébullition, filtre après refroidissement, lave le précipité avec un peu d'eau distillée; on joint les eaux de lavage au filtrat, sur lequel le dosage est effectué suivant la technique du Codex 1965.

3° *Dosage du cyanure. — a. Cas général :* Le cyanure a été déterminé par différence entre l'azote total et l'azote de la base (calculé d'après les résultats précédents), sauf pour l'antipyrine et l'isopropylantipyrine, dont la kjeldhalisation s'accompagne de pertes en azote gazeux. On opère sur une quantité de produit voisine de 100 mg, avec 5 à 7 ml d'acide sulfurique pur, 100 mg de sélénium et 2 g de sulfate de potassium. L'ammoniaque formée est dosée par alcalimétrie, après entraînement à la vapeur d'eau dans un appareil de Delattre.

b. Cas de l'antipyrine et de l'isopropylantipyrine : Le cobalticyanure est séparé de la base à l'état de cobalticyanure cuivrique insoluble. On introduit dans un Erlenmeyer de 60 ml un poids de produit voisin de 100 mg, on ajoute 10 ml d'eau et un excès de solution saturée filtrée d'acétate cuivrique; on porte à l'ébullition, laisse refroidir, acidifie par 0,5 ml d'acide acétique pur et filtre; le précipité est lavé avec très peu d'eau distillée froide et essoré par aspiration; on introduit précipité et filtre dans un Erlenmeyer de 125 ml; après avoir ajouté 10 ml d'eau et 2 ml de lessive de soude, on porte à l'ébullition pendant 5 à 7 mn; on filtre, lave le résidu insoluble et le papier filtre; le filtrat et les eaux de lavage sont introduits dans un ballon de Kjeldahl, on évapore à sec et laisse refroidir. On ajoute avec précaution 3 ml d'acide sulfurique pur et l'on chauffe jusqu'à obtention de liqueux bleue limpide, dans laquelle on dose l'ammoniaque suivant la technique classique.

3. Propriétés et formules des cobalticyanures isolés. — *Expression des résultats.* — Les cobalticyanures isolés retenant toujours un certain pourcentage d'eau, qu'il est impossible d'éliminer par séchage à l'étuve

sans décomposition, nous avons exprimé nos résultats par les rapports suivants :

$$A = \frac{\text{mM base}}{\text{mAtCo}}; \quad B = \frac{\text{méquiv CN}^-}{\text{mAtCo}}; \quad C = \frac{\text{méquiv CN}^-}{\text{mM base}}$$

(mM, millimoles; mAt, milliatomes-grammes; méquiv, milliéquivalents).

Les cobalticyanures isolés sont peu solubles dans l'eau froide, nettement plus solubles dans l'eau bouillante, très peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, le chloroforme et le benzène. Ils se décomposent sans fusion, ou lors de leur fusion.

1° $Co(CH)_6H_3$, $(Base)_3$: Calculé : A = 3,000; B = 6,000; C = 2,000.

Strychnine : aiguilles prismatiques se décomposant vers 244°; trouvé : A = 3,007; B = 6,154; C = 2,046.

Brucine : bâtonnets prismatiques se décomposant vers 250°; trouvé : A = 3,049; B = 5,976; C = 1,960.

Isoquinoléine : poudre microcristalline se décomposant vers 190°; trouvé : A = 2,925; B = 6,195; C = 2,116.

Acridine : gros bâtonnets se décomposant vers 198° trouvé : A = 3,002. B = 5,983; C = 1,994.

Antipyrine : bâtonnets enchevêtrés se décomposant vers 242°; trouvé : A = 2,984; B = 5,887; C = 1,973.

2° $Co(CN)_6H_3$, $(Base)_2$: Calculé : A = 2,000; B = 6,000; C = 3,000;

Isopropylantipyrine : très fines aiguilles enchevêtrées se décomposant vers 145°; trouvé : A = 1,996; B = 5,981; C = 2,996.

3° $Co(CN)_6H_3$, $(Base)_{3/2}$: Calculé : A = 1,500; B = 6,000; C = 4,000.

Spartéine : lamelles rectangulaires et polyèdres se décomposant vers 182°; trouvé : A = 1,451; B = 5,627; C = 3,806.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) P. Mesnard, *Thèse Doct. Pharm. (État)*, Bordeaux, 1936.
(2) K. D. Gode, *Thèse Doct. Pharm. (État)*, Bordeaux, 1961.
(3) F. Wagener et Tollens, *Berichte Chem.*, 39, 1906, p. 410.
(4) A. Malaguti, *Boll. Sc. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 10, 1952, p. 148.
(5) S. Bruno, *Boll. Soc. ital. Biol. sper.*, 27, 1951, p. 1580.
(6) E. Paglia et C. Sironi, *Gazz. Chim. ital.*, 88, 1958, p. 541.
(7) J. H. Bigelow, *Inorganic syntheses*, II, 1946, p. 225.

(*Laboratoire de Chimie organique et Chimie analytique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, rue Leyteire, Bordeaux, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure et les propriétés chimiques du produit de cyclisation alcaline de l'hexadécadiyne*-6.10 *diol*-8.9. Note (*) de MM. **Serge Holand** et **Roland Epsztein**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude des propriétés chimiques du produit résultant de l'action de la soude sur l'hexadécadiyne-6.10 diol-8.9 a permis d'apporter de nouveaux arguments en faveur de sa structure supposée : hydroxy-3 heptynyl-2 amyl-5 dihydro-2.3 furanne.

Dans une Note précédente [1], nous avions signalé que l'α-glycol diacétylénique

$$C_5H_{11}C{\equiv}CCH(OH)CH(OH)C{\equiv}CC_5H_{11}$$
(I)

de configuration méso était transformé, par action de la soude, en un isomère A peu stable, qui se déshydrate facilement pour donner l'amyl-2 heptynyl-5 furanne (III). Le spectre infrarouge du composé A montre la présence dans sa molécule, outre les fonctions acétylénique (2 242 cm^{-1}) et OH (3 584 cm^{-1}), d'une double liaison (1667 cm^{-1}). Nous avions alors émis l'hypothèse que le glycol avait subi une cyclisation, fournissant l'hydroxy-3 heptynyl-2 amyl-5 dihydro-2.3 furanne (II) :

```
C————CH—OH        OH-    HC————CH—OH          H+    ┌———————┐
‖     |           —>     ‖      |             —>    ‖       ‖
C5H11C   CHC≡CC5H11    C5H11C     CHC≡CC5H11      C5H11\ O /C≡CC5H11
  HO/                      \ O /
     (I)                    (II)                       (III)
```

On ne pouvait toutefois exclure l'éventualité de transpositions au cours de ces deux réactions successives. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'étudier de plus près le composé A afin de voir à quelles réactions il se prête, ce qui pouvait, le cas échéant, nous permettre de confirmer la structure que nous lui avions assignée.

Il est alors apparu qu'il était difficile de manipuler ce produit sans obtenir de façon prépondérante sinon exclusive le furanne (III) résultant de sa déshydratation.

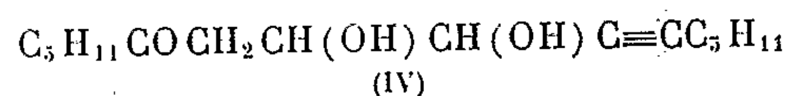
Ainsi, son hydrogénation catalytique conduit à un mélange constitué principalement par l'amyl-2 heptyl-5 furanne.

Nos tentatives en vue d'acétyler sa fonction OH ont fourni, elles aussi, le produit de déshydratation (III).

De même, les essais de transformation en éther par alcoylation de ses dérivés métalliques ont conduit uniquement au furanne, à côté d'une certaine quantité de produit de départ.

L'instabilité de ce produit se manifeste même en l'absence de réactif et à température ordinaire. Ainsi, nous avons observé qu'il évolue avec le temps pour conduire, au bout d'environ un mois, à un mélange constitué par le furanne (III) et un autre produit B de formule $C_{16}H_{28}O_3$, F 77-78°, en quantités sensiblement équimoléculaires.

Il apparaissait donc que A avait subi une dismutation, une moitié du produit ayant perdu 1 mol d'eau au profit de l'autre. Le spectre infrarouge de B montre la disparition de la double liaison et l'apparition d'une fonction carbonylée (1721 cm^{-1}). On pouvait alors penser qu'on avait à faire au produit (IV) d'ouverture, par hydrolyse, du cycle du dihydrofuranol (II), qui ne serait autre que le dérivé de monohydratation du glycol (I) :



Dans ces conditions, nous avons cherché à voir s'il n'était pas possible de réaliser le passage du composé A au composé B en effectuant une hydrolyse classique. Nous y sommes effectivement parvenus, avec un rendement de 75 %, en opérant en milieu acétique aqueux.

Il s'agissait alors de démontrer la structure de B. Ce composé s'est révélé, lui aussi, peu stable. En milieu acide, il se déshydrate facilement, fournissant, tout comme son prédécesseur A, le furanne (III).

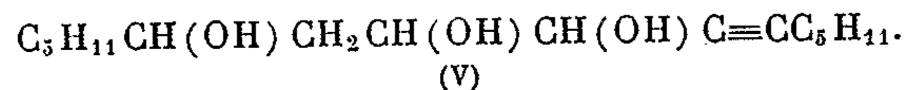
Son hydrogénation catalytique, au cours de laquelle il absorbe une quantité d'hydrogène supérieure à la théorie, conduit à un mélange.

Son oxydation par le tétraacétate de plomb donne lieu, elle aussi, à une consommation excessive de réactif.

Cependant, en accord avec sa structure supposée, il donne une oxime F 126°, répondant à la formule brute attendue $C_{16}H_{29}O_3N$. Notons que la même oxime peut être obtenue directement à partir de A par action du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'acétate de sodium.

De plus, le composé B fournit, comme on pouvait le prévoir, un diacétate $C_{20}H_{32}O_5$, $\acute{E}_{10^{-4}}$ 125-135° (température du bain), n_D^{20} 1,4575.

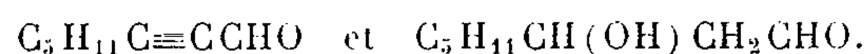
D'autre part, nous avons pu effectuer la réduction de sa fonction carbonylée par l'hydrure double de lithium et d'aluminium, ce qui nous a conduits au triol acétylénique C de formule probable



Le point de fusion de ce dernier s'est montré peu net (55-71°), ce à quoi on pouvait s'attendre, car l'apparition dans la molécule d'un troisième carbone asymétrique devait donner naissance à deux diastéréoisomères.

Après l'hydrogénation catalytique du composé C, au cours de laquelle il a absorbé 2 mol d'hydrogène, nous avons pu séparer, par recristallisation, les deux triols saturés qui fondent respectivement à 98° et à 130,5-131°.

Contrairement à B, le triol C, traité par le tétraacétate de plomb, a consommé 1 mol de réactif. Le produit de coupure devait être constitué par le mélange des deux aldéhydes

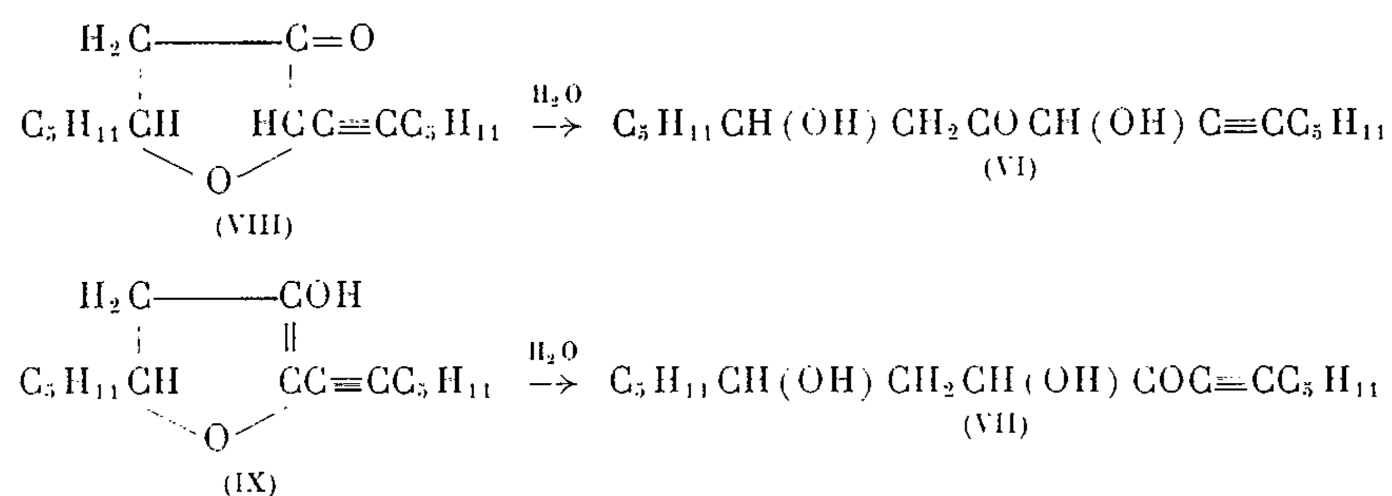


$$C_5H_{11}C{\equiv}CCHO \quad \text{et} \quad C_5H_{11}CH(OH)CH_2CHO.$$

L'action de la dinitrophénylhydrazine sur ce mélange nous a donné un produit duquel nous sommes parvenus à séparer deux dinitrophénylhydrazones. L'une, F 78°, est bien celle dérivant de l'octyne-2-al (2). Par contre, l'autre, F 125-127°, s'est révélée identique, au dérivé, non pas du β-hydroxyoctanal, mais de son produit de déshydratation, l'octène-2 al-*trans* (3). Ce résultat peut s'expliquer par le fait bien connu que les aldéhydes β-hydroxylés perdent facilement 1 mol d'eau.

Ainsi la structure du composé C se trouvait établie comme étant bien l'hexadécyne-6 triol-8.9.11 (V).

Le glycol cétonique B pouvait alors posséder une des trois formules (IV), (VI) et (VII).



S'il répondait à l'une des deux dernières, le composé A devait posséder l'une des deux structures tautomères (VIII) et (IX). Or le fait que son spectre infrarouge ne montre pas de bande cétonique et la facilité avec laquelle il se déshydrate en dérivé furannique permettent d'exclure ces deux structures. Par conséquent, la seule formule qu'il semble raisonnable de retenir pour B est celle de l'hexadécyne-6 diol-8.9 one-11 (IV). Si l'on rejette l'éventualité, lors de sa formation par hydrolyse de A, d'une transposition inverse de celle qui aurait accompagné le passage du glycol (I) au composé A, ce dernier doit bien posséder la formule (II) que nous lui avions attribuée.

Ces recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) S. Holand et R. Epsztein, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2876.

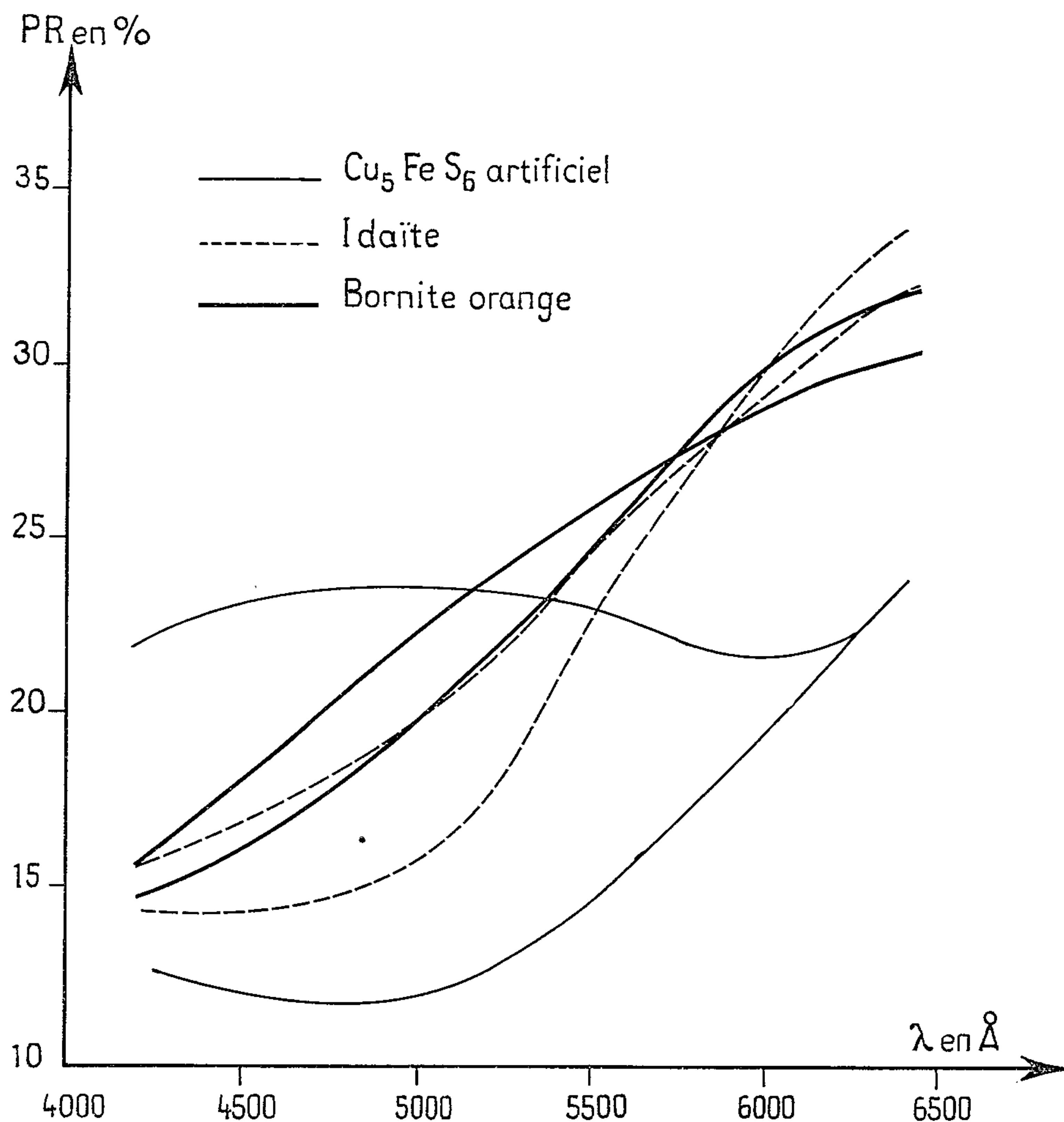
(2) H. L. Gœbel et H. H. Wenzke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2301.

(3) L. Crombie, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1007.

(*Centre National de la Recherche Scientifique et Institut National de Recherche Chimique appliquée, Le Bouchet par Vert-le-Petit, Seine-et-Oise.*)

MINÉRALOGIE. — *Analogie entre l'idaïte et la bornite orange.* Note (*) de M. **Claude Lévy**, présentée par M. Jean Orcel.

En observant des bornites en voie d'altération, G. Frenzel ([1]) notait que le minéral de néoformation présentait au microscope des propriétés optiques analogues à celles du composé synthétique Cu_5FeS_6 obtenu par H. Merwin et R. Lombard ([2]) au cours de leur étude du système Cu-Fe-S. La très faible dimension des plages microscopiques de ce minéral interdisait



à G. Frenzel de pouvoir en effectuer l'analyse chimique, mais lui permettait néanmoins d'obtenir un diagramme Debye-Scherrer. Les raies présentées par ce dernier (bien qu'en petit nombre et d'intensité faible) concordaient suffisamment avec celles du composé synthétique pour que G. Frenzel puisse en conclure que le minéral naturel et le minéral artificiel étaient identiques. Il attribuait donc au minéral naturel, qu'il appelait idaïte,

les propriétés du composé synthétique (plus aisé à étudier, car il avait été obtenu en masses relativement importantes) : même formule Cu_5FeS_6 même maille cristalline, etc. Par la suite, plusieurs auteurs, dont R. Yund ([3]) discutaient certaines des données cristallographiques présentées par G. Frenzel, mais leur discussion se basait toujours sur des travaux effectués sur le composé synthétique dont l'identité avec l'idaïte ne semblait plus à démontrer.

Nous avons repris l'étude de l'idaïte, car, au cours d'un travail systématique sur les minéraux stannifères découverts par J. Orcel ([4]) dans le minerai de Vaulry (France) et sur les minéraux cuprifères de San Expedito province de Cerro de Pasco (Pérou) ([5]) — la stannite, la « stannite jaune » et la « bornite orange » — nous avons été frappés par l'analogie des propriétés optiques de ce dernier minéral et de celles de l'idaïte. Ayant établi, par ailleurs, que ces minéraux stannifères constituaient, au moins du point de vue chimique, une série continue de formule générale Cu_2 (Cu, Sn) FeS_4, où l'étain était progressivement remplacé par du cuivre [C. Lévy ([6])], nous avons pensé que l'idaïte, dont la composition chimique n'avait pas été définitivement établie, pouvait en être le pôle sans étain. En effet, si un pôle de la série était connu (la stannite normale, Cu_2SnFeS_4 pour $Sn = 1$), l'autre pôle, exempt d'étain (Cu_2CuFeS_4 pour $Sn = 0$) n'avait encore été signalé par aucun auteur.

1. *Propriétés chimiques.* — Les échantillons d'idaïte dont nous disposions — provenant de Bancairoun (France) et de Cerro Huemul ([7]) (Argentine) — ne présentaient pas de plages de dimension supérieure à celles étudiées par G. Frenzel, mais grâce à la mise au point de la microsonde électronique de Castaing ([8]) nous avions la possibilité — que n'avait pas eue G. Frenzel — de les faire analyser. Les seuls éléments décelés par l'analyse qualitative (sensibilité : 0,5 %) ont été le cuivre, le fer et le soufre. Nous présentons dans le tableau ci-dessous (partie gauche), la composition chimique de

	Composition centésimale.			Nombre d'atomes.		
	Cu.	Fe.	S.	Cu.	Fe.	S.
Cu_3FeS_4	50,9	14,9	34,2	3,00	1,00	4,00
1	50,6	14,2	34,1	3,01	0,96	4,03
2	50,3	15,9	34,4	2,95	1,06	3,99
3	50,3	15,5	34,7	2,96	1,02	4,02
4	48,2	14,7	35,2	2,86	1,00	4,14
Cu_5FeS_6	56,1	9,9	34,0	3,33	0,66	4,00

Le nombre d'atomes de Cu_5FeS_6 a été recalculé, comme pour les autres analyses, sur la base de 8 atomes par maille, pour comparaison avec Cu_3FeS_4.

quatre plages différentes : comme on le voit ces dernières correspondent à la composition théorique de Cu_2CuFeS_4 (ou Cu_3FeS_4) dans la limite des erreurs admissibles et s'éloignent nettement de celle du composé Cu_5FeS_6.

Le calcul en atomes (partie droite) a confirmé que la formule de l'idaïte était bien Cu_3FeS_4.

2. *Propriétés cristallographiques.* — Il ne nous a pas été possible d'obtenir de diagramme Debye-Scherrer de l'idaïte, en raison de la trop faible dimension des plages pures. En effet, en dehors des plages de quelques dizaines de microns que nous avons pu sélectionner pour l'analyse à la microsonde, nous avons observé que l'idaïte se présentait en lamelles étroitement imbriquées avec des lamelles de chalcopyrite et de covellite. Nous avons seulement constaté que les valeurs de distances interréticulaires publiées par G. Frenzel pouvaient être attribuées à un mélange de bornite orange et de covellite et qu'il n'était donc pas démontré que l'idaïte ait le même diagramme de poudre que le composé Cu_5FeS_6.

3. *Propriétés optiques.* — Les plages d'idaïte et de bornite orange étaient suffisamment grandes, par contre, pour nous permettre d'en tracer les courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs. Nous avons eu la chance de pouvoir établir également celles du composé synthétique Cu_5FeS_6 [9].

Comme on le voit sur la figure ci-avant, les courbes de l'idaïte et de la bornite orange sont très proches : elles présentent, en particulier, la même inversion remarquable du sens de la biréflectence entre 5 500 et 6 000 Å. Elles sont, par contre, très nettement différentes de celles du composé synthétique Cu_5FeS_6, dont la biréflectence, énorme, est tout à fait exceptionnelle. Une des courbes des pouvoirs réflecteurs de ce composé est subhorizontale et correspond à la couleur franchement grise qui apparaît à l'observation visuelle pour certaines orientations, alors que cette couleur n'est jamais présentée par les autres minéraux dont les courbes croissant régulièrement du « bleu » au « rouge » expriment bien les teintes orangées. La faible différence entre les courbes d'idaïte et de bornite orange s'explique sans doute par la présence de l'étain dans un seul des deux minéraux.

Conclusion. — L'emploi de la microsonde électronique a permis d'établir que la formule de l'idaïte est Cu_3FeS_4 (ou Cu_2CuFeS_4). Elle peut donc être considérée, chimiquement tout au moins, comme le pôle d'une série de formule générale $Cu_2(Cu, Sn)FeS_4$ dont les termes intermédiaires — stannites jaunes et bornites oranges — et l'autre pôle — la stannite normale de formule Cu_2SnFeS_4 — sont déjà connus. En l'absence de diagrammes aux rayons X, la similitude des courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs — dont le croisement caractéristique est absolument exceptionnel — permet de penser que ces minéraux constituent une série isomorphe. Nous verrons plus tard que l'idaïte peut également être considérée comme le pôle d'une série germanifère dont les propriétés chimiques, structurales et optiques sont parallèles à celles de la série stannifère.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) G. Frenzel, *Neues Jb. Miner.*, Abh. 93, 1959, p. 87-132.

(2) H. Merwin et R. Lombard, *Econ. Geol.*, 32, 1937, p. 203-284.

([3]) R. YUND, *Amer. Miner.*, 48, 1963, p. 672.
([4]) J. ORCEL, *C. R. 70e Cong. Soc. Sav.*, 6, 1937, p. 135-139.
([5]) J. ORCEL et RIVERA PLAZA, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 51, 1928, p. 230.
([6]) C. LÉVY (à paraître).
([7]) M. P. Sainfeld nous a communiqué cet échantillon que lui avait adressé G. Frenzel.
([8]) R. CASTAING, *Thèse*, 1951 (*Publ. O.N.E.R.A.*, n° 55).
([9]) M. J. Orcel nous a communiqué l'échantillon rarissime que lui avaient adressé Merwin et Lombard.

(*Laboratoire de Minéralogie du B. R. G. M., Orléans-La Source, Loiret.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la structure de la Cordillère de l'Europe moyenne dans le Massif Central français.* Note (*) de M. **Alain Weisbrod**, transmise par M. Marcel Roubault.

On peut distinguer dans la branche sud de la Cordillière de l'Europe moyenne un arrière-pays intermédiaire (socle calédonien ou plus ancien : Lyonnais, Haut-Allier, Limousin), le domaine de la ride eugéanticlinale (Cévennes septentrionales et médianes) et celui du sillon eugéosynclinal (Cévennes méridionales : Albigeois).

La confrontation de certaines observations effectuées ces dernières années dans les Cévennes médianes avec les résultats obtenus par différents auteurs dans les régions voisines a permis d'apporter quelques précisions concernant la structure de la branche sud de la Cordillère de l'Europe moyenne dans le Massif Central.

Il n'est évidemment pas question de développer ici tous les arguments qui nous ont permis d'étayer le schéma proposé (leur analyse détaillée constitue d'ailleurs une part importante d'un mémoire en cours de rédaction) (1) ; aussi ne sera-t-il fait mention que des faits les plus marquants.

On distingue, dans le Sud-Est du Massif Central trois grandes unités (du Nord au Sud) :

— Formations du Haut-Allier (2) et du Lyonnais (3) qui se poursuivent à l'Ouest par les séries du Limousin [(4), (5)].

— Formations du Velay-Vivarais, particulièrement bien représentées dans les Cévennes médianes.

— Formation des Schistes des Cévennes, identique à celle de l'Albigeois.

Toutes ces unités sont recouvertes en discordance par du Stéphanien plissé non métamorphique, limité à d'étroits bassins synclinaux.

Nous laisserons, pour l'instant, la première de côté pour nous attarder un peu sur les deux autres.

1. Formations du Velay-Vivarais. — *Lithologie.* — Série relativement mince, variée et différenciée, présentant de nombreux passages latéraux de faciès. Un volcanisme basique interstratifié, peu épais mais de grande extension, localisé dans la partie inférieure de la série, peut être mis en évidence malgré les très importantes modifications dues au métamorphisme et aux granitisations. Il s'amincit vers le Nord-Ouest pour disparaître assez rapidement.

Pétrographie. — Mésozone très réduite (quelques centaines de mètres), caractérisée par la présence d'andalousite et l'absence complète de staurotide et de disthène. La catazone est bien développée et marquée par d'importants phénomènes de mobilisation (granitisation vellave) aboutissant aux migmatites et granite à cordiérite du Velay.

Structure. — Dans la partie granitisée, la structure, autant qu'on puisse en juger, paraît simple : plis amples, souvent peu accentués. Lorsqu'on

se déplace vers le Sud-Est, elle se complique fortement : plis de plus en plus serrés et dissymétriques, allant jusqu'au déversement, voire à l'écaillage. Ces accidents sont toujours déjetés vers le Nord. Il faut noter également l'existence de mouvements tectoniques précoces, peu marqués, antérieurs au métamorphisme et à l'apparition de la schistosité cristallophyllienne.

Conclusion. — La lithologie et la structure des formations du Velay-Vivarais sont celles d'une ride eugéanticlinale, ou plus exactement en ce qui concerne les Cévennes médianes, de la zone de passage entre ride et sillon internes.

2. Les Schistes des Cévennes. — *Lithologie.* — Puissante série schisto-gréseuse, avec nombreuses intercalations de conglomérats, quartzites, tufs volcaniques, à faciès flysch très marqué.

Pétrographie. — Métamorphisme épizonal (schistes verts à muscovite ou séricite, chlorite, plus rarement biotite). Vers le Sud, la série passe aux terrains paléozoïques non métamorphiques du Pays Vigannais.

Structure. — Apparemment simple au Nord, elle devient de toute façon extrêmement complexe vers le Sud (plis, nappes et charriages du Vigan).

Conclusion. — Malgré l'absence, à l'affleurement, de niveau ophiolitique, il semble bien qu'on puisse faire de cette formation une série de fosse eugéosynclinale.

Les formations du Velay-Vivarais passant en continuité parfaite (qu'il s'agisse de la lithologie, du métamorphisme ou de la structure) aux schistes des Cévennes, il est logique de voir en ces deux unités des zones isopiques différentes (ride et sillon internes) d'un même ensemble géosynclinal et orogénique.

3. Relations entre les formations du Velay-Vivarais et celles du Haut-Allier. — Alors que les formations du Velay-Vivarais ont subi un métamorphisme typiquement monorogénique (ce qui n'exclut pas plusieurs phases successives, d'ailleurs étroitement liées les unes aux autres), il n'en est pas de même pour celles du Haut-Allier. Celles-ci présentent en particulier, au voisinage des précédentes, un métamorphisme du type andalousite-sillimanite (basse pression) surimposé au métamorphisme du type distène-sillimanite (intermédiaire/haute pression) qui les caractérise habituellement. Les deux types de paragenèses sont alors liés à des directions microstructurales parfois très différentes.

— Les formations du Velay-Vivarais sont souvent fortement discordantes sur celles du Haut-Allier. Le phénomène est très net dans la région d'Alleyras (Haute-Loire) et dans les Cévennes septentrionales.

— Il y a toujours discontinuité complète entre la lithologie des séries du Haut-Allier (gneiss, micaschistes, avec amphibolites, périodotites, etc.) et du Velay-Vivarais, qui débutent par un puissant horizon de gneiss œillés.

Conclusion. — Ces particularités ont été expliquées soit [F.H. Forestier [2]] en faisant dériver les gneiss œillés du Velay-Vivarais d'une migmatisation

qui aurait repris les séries plus anciennes du Haut-Allier, effaçant ainsi les structures primitives, soit [A. Demay (7)] par superposition tectonique (« nappes cévenoles ») des gneiss œillés (en lambeaux subhorizontaux) sur des gneiss granitisés très redressés.

D'une part, l'étude détaillée de ces gneiss œillés dans les Cévennes médianes montre qu'ils se sont formés par métamorphisme d'une série volcano-sédimentaire et non par migmatisation; d'autre part, l'autochtonie au moins partielle des « nappes cévenoles » ne fait aujourd'hui plus de doute (8).

Dans ces conditions, tous les faits cités plus haut peuvent être expliqués en admettant que les gneiss œillés (ou plus précisément la formation qui est à leur origine) constituent la base d'une série (Velay-Vivarais) transgressive sur un socle plus ancien (Haut-Allier, Lyonnais). Cette série a été à son tour métamorphisée, plissée, granitisée, autant de manifestations qui ont pu également rajeunir en partie le socle.

Au point de vue chronologique, on ne peut rapporter les phénomènes ayant affecté les formations du Velay-Vivarais qu'au cycle hercynien. Admettre qu'ils sont plus anciens reviendrait en effet à nier l'existence de l'orogénie hercynienne dans ces régions, ce qui constitue évidemment un non sens.

Quant au socle, il peut être calédonien (9) ou plus ancien (cadomien, précambrien) (10). Notons à ce propos que toutes les mesures d'âge absolu effectuées sur les terrains métamorphiques et granitiques du Massif Central [(11), (12)] (méthode au Sr-Rb sur les micas) ont donné des valeurs comprises entre 350 et 290 M. A. Elles ne reflètent donc que l'orogénie hercynienne et ne semblent pas pouvoir être utilisées pour résoudre ce problème.

Conclusions générales. — Il est ainsi possible d'esquisser le schéma de la branche sud de la Cordillère de l'Europe moyenne :

— Au Nord (Lyonnais, Haut-Allier, Limousin) on reconnaît un *arrière-pays intermédiaire* calédonien ou plus ancien, ayant subi une phase précoce (bretonne) de l'orogénie hercynienne : rappelons que ces terrains sont recouverts par un Dinantien discordant à faciès Culm, avec intercalations de volcanisme trachy-andésitique (arrière-fosses tardigéosynclinales). Ce socle ancien a été en partie rémétamorphisé et surtout granitisé lors du cycle hercynien.

— Sur le flanc de la *ride eugéanticlinale* (Cévennes septentrionales *pro-parte*, Cévennes médianes), la phase bretonne est encore sensible quoique très atténuée. C'est essentiellement à la phase sudète qu'on doit attribuer les grands bouleversements qui ont affecté cette zone.

— Au Sud enfin (Cévennes méridionales, Albigeois, Nord de la Montagne Noire) se trouve le *sillon eugéosynclinal*, dont la surrection doit être également rapportée à la phase sudète.

On voit que ce schéma confirme, en le précisant, celui proposé par J. Aubouin ([13]). La symétrie centrifuge avec la branche nord de la Cordillère ne fait que s'accentuer. Dans cet ordre d'idées, quelques « anomalies » valent cependant d'être notées :

— Nous avons signalé que, sur le flanc de la ride interne, les accidents sont déversés vers le Nord, c'est-à-dire vers l'intérieur : il faut remarquer qu'il s'agit là d'un style tectonique propre à l'infrastructure hercynienne; rien ne prouve que la couverture ne soit pas, elle, poussée vers le Sud, comme cela semble être le cas pour les zones plus externes (région du Vigan, Montagne Noire), encore que les opinions les plus contradictoires aient été émises à ce sujet.

— S'il est possible de mettre en évidence le biseau ophiolitique interne dans les Cévennes médianes, la masse principale des ophiolites n'est pas connue plus au Sud. Sans exclure l'éventualité d'un volcanisme initial beaucoup plus réduit que dans les Alpes, certains indices permettent néanmoins d'avancer, sous toutes réserves, l'hypothèse selon laquelle ces ophiolites existeraient effectivement sous les schistes des Cévennes (flysch) en position autochtone ou subautochtone.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) A. Weisbrod, *Thèse d'État* (en cours de rédaction).

(2) F. H. Forestier, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 271, 1963.

(3) J. M. Peterlongo, *Ann. Fac. Sc. Clermont*, 4, 1960.

(4) M. Roques, *Mémoires du Service de la Carte géologique de France*, 1941.

(5) M. Chenevoy, *Ibid.*, 1958.

(6) A. Miyashiro, *J. Petrology*, 2, 1961, p. 277.

(7) A. Demay, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 184, 1932, p. 261.

(8) M. Chenevoy, 89e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1965, p. 131.

(9) M. Chenevoy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, VIII, 1959, p. 339.

(10) J. Jung, *Ibid.*, III, 1953, p. 329.

(11) Y. Vialette, *Ann. Fac. Sc. Clermont*, 6, 1962.

(12) *Colloque de Géochronologie*, Nancy, 1965.

(13) J. Aubouin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, III, 7, 1961, p. 1.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Nancy, 94, avenue Delattre-de-Tassigny, 54-Nancy.*)

GÉOMORPHOLOGIE. — *Traces de pingos sur les formations volcaniques du Massif Central français.* Note (*) de M. **Claude Rousset**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Depuis une dizaine d'années, l'attention des chercheurs est attirée par l'existence, dans les pays actuellement tempérés, de mares pouvant être rapprochées des formes consécutives à la fonte des pingos, du type de ceux étudiés dans les régions polaires. Ces mares, décrites dans des formations alluviales, se sont développées également, lors des périodes froides du Quaternaire, dans toutes les grandes zones volcaniques du centre de la France.

Des traces de pingos en pays tempéré, ont été décrites notamment par A. Cailleux [(1), (2)] dans le bassin parisien, M. Boyé (3) en Gironde et A. Pissart (4) sur le plateau belge des hautes Fagnes et en Pays de Galles, toujours sur des sols meubles alluviaux ou provenant de la gélivation des roches. Une étude morphologique du haut plateau d'Aubrac m'a permis (5) de rattacher au même processus de formation, de nombreuses mares temporaires et tourbières, de répartition et d'allure particulières. Le développement des pingos s'est produit à la faveur des couches de tufs volcaniques, gelées en permanence en profondeur, à la partie supérieure desquelles se formaient des lentilles de glace soulevant le basalte susjacent qui s'écroula lors de la fonte. J'ai recherché des exemples de ces formes dans d'autres régions volcaniques. Les résultats obtenus sont satisfaisants mais devront être complétés par une étude en cours.

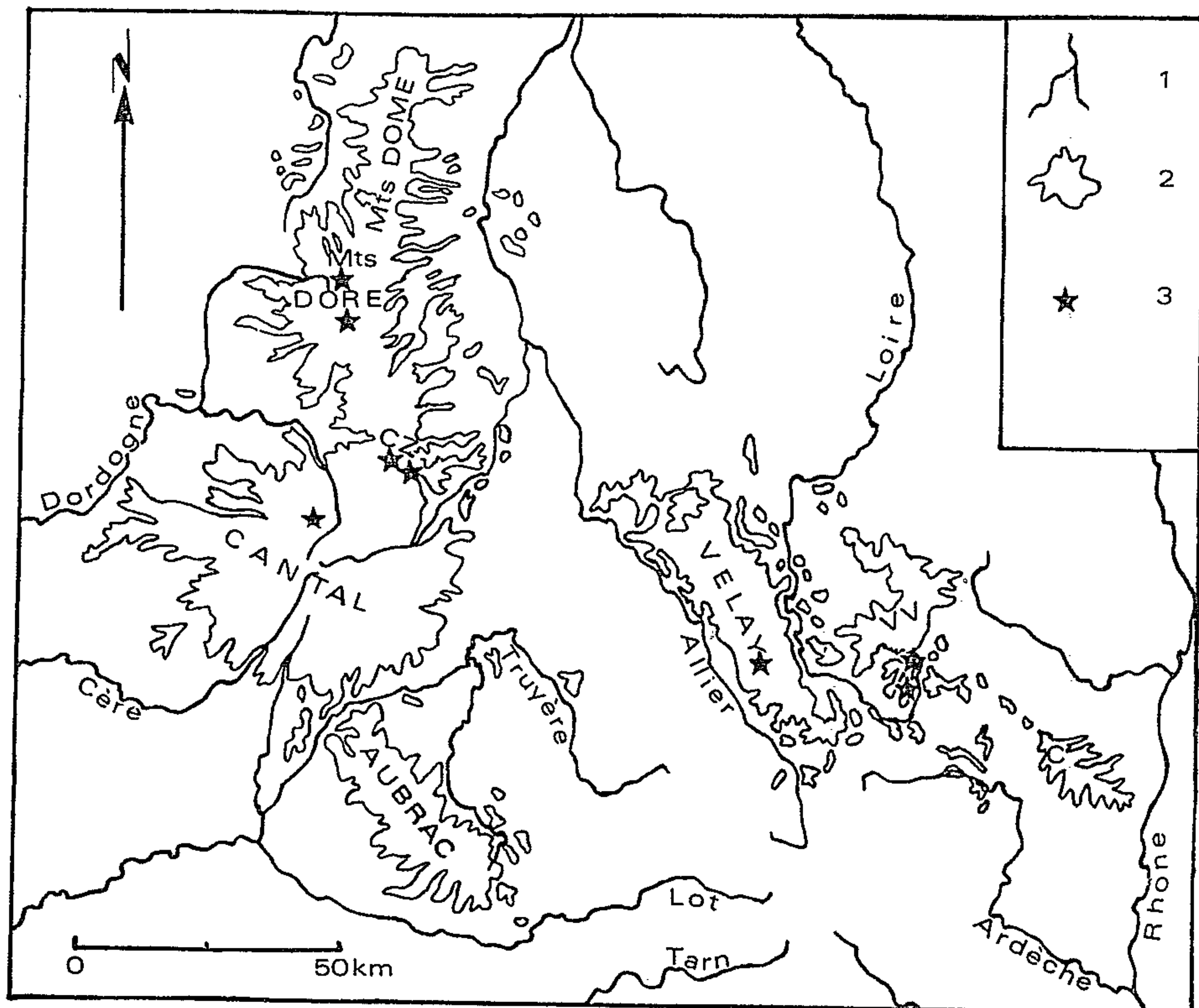
1. *Aubrac.* — Les laquets de l'Aubrac correspondent à des lieux humides généralement peu éloignés de sources, ce qui rend compte de l'alimentation des anciens pingos. Après observation sur le terrain, j'ai dénombré (5) 372 mares étagées entre 1050 et 1460 m d'altitude, mieux conservées vers les hauts, sur les trapps basaltiques et les scories. Leur diamètre varie de 8 à 200 m.

2. *Cantal.* — Une photographie aérienne (6) du plateau du Limon, sur le flanc Nord du massif, entre Santoire et Rhue-de-Cheylade, montre plusieurs laquets, dont un, très net, au-dessus de Cheylade. Leur substratum est formé par le basalte des plateaux. Leur altitude est de 1300 à 1400 m et le plus grand mesure 130 m de long sur 65 m de large.

3. *Cézalier.* — J'ai pu observer sur place quatre laquets dans ce massif. Les deux premiers se situent à 1200 m d'altitude à l'Est du carrefour des routes D 9 et D 21; les autres se trouvent de part et d'autre de la route D 39, près de Pradiers, l'un vers 1260 m et l'autre, beaucoup plus net, à 1320 m, près du point coté 1334 m. Leur diamètre varie de 10 à 20 m.

4. *Monts Dore.* — Sur photographie aérienne (6), plusieurs laquets apparaissent à l'Est et au Sud du lac Pavin, vers 1250 m d'altitude, sur le basalte des plateaux.

Par ailleurs, à l'observation directe, un vaste laquet de 200 m de diamètre déprime le replat du col de la Croix-Saint-Robert, sur la route D 36, de Besse-en-Chandesse au Mont-Dore (1410 m), et une petite mare se situe dans un fond de vallon aplani, vers 1250 m, sur le versant Nord-Ouest du col. Ces deux derniers laquets ne sont pas situés sur le basalte ou sur des tufs, mais sur des trachytes.



Répartition des lieux d'observation de traces de pingos cités dans le texte. 1, fleuve ou rivière; 2, contour d'affleurement volcanique; 3, lieu d'observation; les 372 laquets des monts d'Aubrac ne sont pas figurés. CZ, Cézalier; VV, Vivarais; C, Coirons.

5. *Velay*. — Dans la Haute-Loire, 1 km à l'Est du village du Bouchet, au Sud-Sud-Est du lac, j'ai étudié deux laquets, en très mauvais état de conservation : la forme, soulignée par la couleur de l'herbe, persiste, mais la profondeur de la dépression est réduite à quelques centimètres. Situés sur le basalte des plateaux vers 1230 m d'altitude, ils mesurent 10 m de diamètre chacun.

6. *Vivarais*. — Deux groupes de laquets ont été repérés sur le terrain dans la haute Ardèche. Le premier comprend deux dépressions qui, malgré l'action de l'érosion, présentent encore une forme caractéristique. Il se situe au point sommital de la route N 535, entre Les Jalades et Sainte-Eulalie (Ardèche), vers 1280 m; le diamètre du laquet le plus proche de la route est de 30 m.

Le second groupe avoisine la croix de Montouse, au Nord de la forêt de Bonnefoy. Son intérêt géographique réside dans le fait qu'il se trouve sur l'étroit plateau basaltique dominant les tufs qui nourissent la source la plus abondante et la plus septentrionale de la Loire. Un des laquets est très bien conservé, l'autre plus atténué. L'altitude est de 1480 m. Le diamètre des mares ne dépasse pas 15 m.

Les traces de pingos existent donc sur les formations volcaniques du Massif Central, partout où la nature pétrographique du substratum (roches poreuses, se gonflant à l'eau) et la morphologie (altitude élevée, pente faible ou nulle) ont permis leur apparition. Ces formes sont fraîches dans les grands massifs à climat froid et humide, ayant porté des glaciers durant le Quaternaire (monts Dore, Cézalier, Cantal, Aubrac). Dans ce cas, leur âge est tardiwürmien. Elles n'ont été conservées qu'à une altitude plus élevée dans le Velay et le Vivarais. L'état de dégradation dans lequel elles s'y trouvent souligne l'antériorité de leur formation. Dans ces massifs, d'ailleurs, une grande partie des plateaux porte, à haute altitude, grâce aux influences méditerranéennes, des cultures dont le rôle destructeur est évident.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) A. Cailleux, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1912.

(2) A. Cailleux, *Biuletyn peryglacjalny*, 10, 1961, p. 35-41.

(3) M. Boye, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1058.

(4) A. Pissart, *Annales de Géomorphologie*, 7, n° 2, 1963, p. 147-165, 2 planches.

(5) C. Rousset, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 6, 1964, p. 375-381.

(6) P. Deffontaines et M. Jean-Brunhes Delamare, *Atlas aérien, France*, t. III, Gallimard, Paris, 1958, clichés nos 244 et 260.

(*Laboratoires de Géologie appliquée et de Géologie générale,*
Faculté des Sciences de Marseille,
place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

TECTONIQUE. — *Mouvements récents dans le sillon pré-andin au Pérou*
Note (*) de M. **Pierre Taltasse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des déformations tectoniques récentes affectent une terrasse quaternaire sur la côte pacifique.

Le littoral pacifique au Pérou est bordé, de Pisco, au Nord, à l'embouchure du rio Yauca, au Sud, par une chaîne côtière cristalline, la Cordillera costanera, de direction Nord-Nord-Ouest — Sud-Sud-Est. Au Nord de Pisco; cette chaîne est immergée et ses sommets constituent les îles qui s'étendent jusque et au-delà de Lima. Au Sud du rio Yauca, elle se soude à la Cordillère andine occidentale.

Entre ces deux points extrêmes, la Chaîne côtière et la Cordillière andine occidentale sont séparées par un sillon, le sillon pré-andin, long d'environ 300 km, large de 30 km au maximum, et comblé par des dépôts d'âges crétacé, miocène et quaternaire.

Les levés géologiques de détail effectués récemment dans cette région, et, en particulier, dans les secteurs de Pisco, Guadalupe, Ica, Nazca et Acary, montrent que le sillon pré-andin est un fossé d'effondrement, et qu'au Quaternaire, des mouvements particulièrement vigoureux ont accentué cette structure.

C'est dans les environs de Pisco, en bordure de la zone d'immersion de la Chaîne côtière, et, en partie, du sillon pré-andin, que ces mouvements récents sont à la fois les plus nets et les plus accusés.

La terrasse ancienne $t_{,,}$ du rio Pisco, cours d'eau côtier né dans la Cordillère andine occidentale et de direction générale Nord-Est — Sud-Ouest, forme, en effet, entre Pisco et le village de Huamany, un graben. Elle est constituée par un conglomérat de galets mal classés et souvent éclatés, recouvert de croûtes salines d'évaporation, et constitue un excellent niveau repère stratigraphique et géomorphologique.

Entre le pied de la Cordillère andine occidentale et Huamany, cette terrasse plonge régulièrement vers le Sud-Ouest. A ses dépôts correspondent les pampas de Cabeza de Torro et de Botija Quebrada.

A partir de Huamany (cote absolue : 85 m), elle s'affaisse brusquement, par quatre failles successives et parallèles de direction Nord-Nord-Ouest — Sud-Sud-Est, laissant chaque fois apparaître le substratum miocène, jusqu'à la plaine marécageuse et aux marais salants de La Joya (cote absolue : 35 m). Au-delà, vers l'Ouest, elle dessine un horst (Cerro Caucato, cote absolue : 104 m), traversé par cinq failles longitudinales, également Nord-Nord-Ouest — Sud-Sud-Est, direction de l'allongement du sillon pré-andin.

La distance relativement courte (3 km), entre Huamany et le Cerro Caucato, et la dénivellation très marquée entre ce dernier et les marais de la Joya occupant le fond de la dépression (70 m), contribuent à accentuer, du point de vue géomorphologique, le style de ce graben.

Des sources en charge, très peu minéralisées, parfois thermales, jalonnent les failles qui se succèdent entre Huamany et le graben; ce sont en particulier les sources de Agua Santa et de la Joya, dont les émergences s'alignent sur plusieurs kilomètres, et, sur la rive gauche du rio Pisco, les eaux thermales de la Hacienda Hilarion (29°). Leur minéralisation (résidu sec moyen compris entre 500 et 550 mg/l), leur température et la pérennité de leur débit les distinguent des eaux du rio Pisco (résidu sec 1900 mg/l), ainsi que de celles de la nappe phréatique de la terrasse $t_{,,}$ (6 500 mg/l).

L'âge de ce graben quaternaire doit être rapporté à une époque postérieure à celle de la mise en place de la terrasse ancienne $t_{,,}$ du rio Pisco.

Si ce graben, en effet, s'était formé antérieurement à cette mise en place, on noterait un accroissement de la puissance du recouvement conglomératique au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'axe du graben (marais de la Joya); or, la puissance de ce recouvrement est sensiblement constant à Huamany, la Joya et le Cerro Caucato (3 à 5 m). L'hypothèse d'une érosion fluviatile ultérieure des dépôts doit être aussi écartée, le rio Pisco ayant, en effet, par la suite, suivi un cours nettement plus méridional : terrasse $t_{,,}$, à laquelle correspondent les Pampas des Ocas et Lanchas.

Tout au plus peut-on admettre que ce graben, rejeu d'une structure profonde d'affaissement (caractère subsident des dépôts du Miocène dans le sillon pré-andin), fut ébauché avant la mise en place de la terrasse $t_{,,,}$, à la suite de mouvements post-miocènes de compensation isostatique corrélatifs à l'exhaussement de la Chaîne côtière et de la Cordillère andine au Plio-Villafranchien.

Mais il demeure que l'acquisition de la structure actuelle de ce secteur Huamany-Caucato est le fait d'une tectonique quaternaire très récente responsable également du déplacement vers le Sud de la vallée $t_{,,}$ du rio Pisco.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(*Faculté des Sciences de São Paulo, Brésil.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur le Tertiaire du synclinal de la Pesse (Jura).* Note (*) de Mme **Solange Guillaume** et MM. **Jacques Sigal** et **André Guillaume**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte d'une abondante microfaune dans des terrains tertiaires du synclinal de la Pesse permet de préciser d'une part la stratigraphie de ces terrains et d'autre part la géographie de la région au Tertiaire.

Au Sud-Est de Saint-Claude, le grand synclinal complexe de La Pesse-Septmoncel-Lamoura est une des structures majeures du Jura central interne. Comme son voisin oriental, le synclinal de la Valserine, il est formé de terrains crétacés et tertiaires; sa bordure sud-orientale est chevauchée par l'anticlinal de Crêt de Chalam-Lajoux. Les terrains tertiaires de ce synclinal sont connus depuis longtemps aux abords de la Pesse où ils ont été cartographiés sous la rubrique « molasse marine » ([1]). Il s'agit là des affleurements tertiaires parmi les plus élevés du Jura central avec ceux de la Vatay ([2]). En précisant la stratigraphie du Tertiaire de la Pesse même, D. Rigassi a noté que le Burdigalien repose là parfois directement sur le Portlandien ([2]).

Plus au Nord-Ouest, jusqu'à la Darbella au moins, le synclinal de la Pesse-Lamoura est également jalonné par d'autres pointements de terrains tertiaires [([3]), ([4])].

Les affleurements décrits dans la présente Note, inconnus jusqu'ici, se trouvent aux abords sud-occidentaux du village des Moussières.

Description des affleurements. — A 1,500 km au Sud-Ouest des Moussières, entre la Balie, la Grande Molune et le Pré Maurez des sédiments principalement tertiaires forment une colline herbeuse. Les rapports entre le Tertiaire, son substratum et les affleurements environnants, constitués par des terrains plus anciens (Crétacé inférieur), ne peuvent être définis avec certitude. Les entonnoirs d'absorption qui existent dans ce secteur peuvent jalonner des cassures directionnelles séparant Crétacé inférieur et Tertiaire. L'hypothèse d'une transgression ne peut cependant être exclue.

Le ruisseau et les entonnoirs situés à 200 m au Sud-Ouest de la Balie ($X = 872,40$; $Y = 152,30$), permettent d'observer une série d'une vingtaine de mètres d'épaisseur de marnes gréseuses gris bleu ou verdâtres, de grés fins jaunâtres et de grés glauconieux passant à des niveaux plus grossiers.

La paroi ouest de l'entonnoir le plus occidental peut correspondre à un accident séparant Crétacé et Tertiaire. A 200 m à l'Ouest - Sud-Ouest de la Grande Molune, aux abords d'un abreuvoir, affleure un conglomérat grossier, polygénique, riche en galets siliceux rouges (Radiolarites?).

A 200 m environ au Nord-Ouest de cet affleurement existant des argiles sableuses verdâtres. Il est impossible de connaître la position relative des conglomérats et des niveaux fins. Toutes ces formations détritiques possèdent un cortège minéralogique (déterminations S. Duplaix) caractérisé par un fort pourcentage en épidote (50 à 67 %) et en grenat (19 à 38 %). Ces deux minéraux forment 85 à 90 % du total des minéraux lourds.

Age des formations étudiées. — S'il ne forme pas une lentille dans les autres niveaux, le conglomérat grossier de la Grande Molune peut être attribuable au Burdigalien (et à l'Helvétien *s. str.*?). Son spectre minéralogique (minéraux de métamorphisme alpin) permet en tous cas de le ranger dans le Miocène ([5]).

L'attribution au « Vindobonien » des formations détritiques fines est confirmée par la découverte de la microfaune suivante :

Spiroplectammina arenasuturata Le Roy, *S.* cf. *expansa* Le Roy, *Reussella* aff. *tumida* Tavani, *Trifarina bradyi* Cush., *Turrilina* sp., *Bolivina scalprata* var. *miocenica* Macfad., (syn. : *mediacostata* Le Roy), *Caucasina elongata* (d'Orb.), *C. subulata* (Cush. et Park.), *Bolivinoides concinna* Knipsch. et Mart., « *Loxostomium* » *limbata* Bdy., *Cassigerinella chipolensis* (Cush. et Pont.), *Uvigerina bononiensis compressa* Cush., *U.* aff. *bononiensis primiformis* Papp et Turn., *U.* spp., *Plectofrondicularia poststriata* Hagn, *P.* aff. *mansfieldi* Cush. et Pont., *Cassidulina cruysi* Marks, (syn. : *caribeana* Redm.), *C.* aff. *laticamerata* Voloch., *Cibicides pseudoungerianus* (Cush.) *C. boueanus* (d'Orb.) auct., *Globigerinoides triloba* (Reuss), *Globigerina* cf. *pozonensis* Bolli, *G.* aff. *quadrilobata* d'Orb., *G.* aff. *angustiumbilicata* (Bolli), *G.* spp., *Nonion stachei* Cush., *Elphidium crispum* (L), *E.* aff. *excubitor* Nicol, *E. macellum* (Ficht. et Moll), *E.* cf. *rugosum* var. *atschiensis* Suzin, *E.* cf. *multicamerum* Krach., *E.* spp., *Ammonia beccarii* (*L.*). *Leguminocythereis* (?) *sallomacensis*? Moyes, *Cnestocythere truncata* (Reuss), *Loxoconcha punctatella* (Reuss), *L.* n. sp. mns., *Hemicytherura* n. sp. mns.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la présence de *Cassigérinelles* permet d'exclure, pour ces formations, un âge tortonien *s. str.* au sens des auteurs tchèques (c'est-à-dire depuis l'apparition de *Globigerina nepenthes*). Les représentants des genres *Bolivina* et *Uvigerina* permettent de penser que les terrains étudiés sont situés dans le « Tortonien (*s. l.*) inférieur », c'est-à-dire, au-dessus de Burdigalien, dans un équivalent des zones à *insueta* et à *fohsi*, période correspondant aux étages récemment proposés de « Karpatien » et de « Sallomacien » ([6]). Les affinités sont nettes, particulièrement pour les Uvigérines, avec le « Sallomacien » ou encore avec les couches de Lanzendorf ou Lageniden-zone des bassins carpathique et viennois (Elveziano des auteurs italiens).

Les Ostracodes cités sont inconnus dans le Tortonien type et dans le Tortonien et l' « Helvétien » de la vallée du Rhône; dans cette dernière région, ils sont connus seulement dans le Miocène inférieur; (déterminations G. Carbonnel) ([7]).

Paléogéographie et conclusion. — Les *Elphidium* et *Rotalia* permettent, bien qu'ils soient peu fréquents, de penser que ces formations se sont déposées dans le domaine marin littoral. Leur état de conservation montre qu'il ne s'agit probablement pas d'une faune déplacée. La relative abondance des représentants de la famille des *Buliminidæ* suggèrerait par contre que la zone de sédimentation se trouvait plus au large.

Il semble plutôt que ces deux composants principaux du benthos coexistaient, mais dans des conditions de vie assez défavorables (les *Bolivina*, en particulier, sont de taille anormalement petite). L'association planctonique correspond à une faune pauvre en espèces et en nombre; la taille très réduite des individus montre également que le milieu ne leur convenait pas.

Ces observations suggèrent donc que l'aire de sédimentation des dépôts considérés devait correspondre à une zone vaseuse sublittorale. Cette conclusion s'accorde d'ailleurs avec les données paléogéographiques connues sur le Jura (8).

Il faut noter enfin que l'association faunistique des couches « tortoniennes » décrites ici permet de paralléliser celles-ci d'une manière quasi certaine avec celles de la Bresse (9).

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) E. Bourgeat, *Feuille de Saint-Claude au* 1/80 000, 1894.

(2) D. Rigassi, *Bull. Ass. Suisse Géol. Ing. Pétr.*, 24, n° 66, p. 19-34.

(3) H. Vincienne, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 1, 1951, p. 833-847.

(4) A. Guillaume, *Eclog. Geol. Helv.*, 1965 (sous presse).

(5) S. Duplaix et S. Guillaume, *Rev. Géogr. phys. et Géol. dyn.*, (2), 5, 1962, p. 37-54.

(6) I. Cicha et J. Tejkal, *Geol. Prace*, 2 pr. 36, 1965, p. 115-121. T. Buday, J. Cicha, P. Ctyrory et O. Fejfar, *Inst. « Lucas Mallada »*, Curs. Y Conf., 9, 1964, p. 109-116; J. Cicha, *Géol. Sbornik*, 16, n° 1, 1965, p. 19-31, 3 tableaux; J. Cicha et I. Zapletalova, *Vestnik U. U. G.*, roc 35, 1960, p. 351-355, 1 tableau.

(7) G. Carbonnel et G. Demarcq, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3116; G. Demarcq, G. Carbonnel et G. Truc, *Congr. Soc. Sav.*, Lyon, 1964, p. 34-46.

(8) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 19, 1949, p. 669-688. L. Glangeaud, *Ibid*, (6), 1, 1951, p. 765-852. A. Caire, *Livre à la Mémoire du Pr. P. Fallot*, II, 1960-1963, p. 105-158 (avec bibliographies).

(9) Y. Le Calvez et A. Lefavrais-Raymond, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1954, p. 137-138.

*(Laboratoire de Géologie dynamique
et géographie physique de la Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)*

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 18 octobre 1965.)

Note présentée le 11 octobre 1965, de M. *Jean Trichet*, Essai d'explication de l'origine des grès de plage. Cas des grès de plage coralliens :

Page 3178, dans la légende de la figure, 2e ligne, *au lieu de* îles de la Sonde, *lire* îles de la Société.

Dans la bibliographie, l'impression de la référence (2) est incomplète, *il faut lire* K. O. EMERY et J. F. FOSTER, *J. Marine Research*, 7, n° 3, 1948, p. 644-654.

SÉISMOLOGIE. — *Remarques sur une Note de M. Bagher Mohammadioun.* Note (*) de M. **Jean Coulomb**, Membre de l'Académie.

Dans une Note récente [1] M. Mohammadioun montre que le spectre des ondes issues de séismes d'une même région change avec la profondeur du foyer. La variation de la fréquence qui correspond à l'énergie maximale paraît suivre la variation des vitesses séismiques avec la profondeur et mettre notamment en évidence la couche à faible vitesse du manteau supérieur. Il est bon d'examiner les bases d'une telle interprétation.

Si le milieu où se produit le séisme peut être considéré comme élastique et homogène, l'existence d'une répartition spectrale de l'énergie des ondes à une distance infinie de la perturbation ne peut s'expliquer qu'en attribuant à la source des dimensions non négligeables. Supposons pour simplifier que les ondes S soient seules en cause, par exemple soient produites par rotation d'une sphère de rayon R. Le spectre de l'énergie en fonction de la fréquence f dépendra seulement de la combinaison sans dimensions fR/w, w étant la vitesse des ondes S. Si l'énergie est maximale pour une valeur numérique particulière de cette combinaison, la fréquence correspondante sera proportionnelle à w, ce qui semble correspondre aux idées de M. Mohammadioun (bien qu'appliquées par lui aux ondes P).

Si la vitesse v des ondes P joue un rôle, il existe une autre combinaison sans dimensions, le rapport v/w ou le coefficient de Poisson. L'interprétation est alors plus complexe, à moins que le coefficient de Poisson ne varie très peu avec la profondeur.

De même, si le milieu comporte une « atténuation » des ondes indépendante de la fréquence, le facteur de qualité sans dimensions Q [2] interviendra s'il varie avec la profondeur.

D'autre part, une cause de dépendance du spectre par rapport à la fréquence, différente de celle qui provient des dimensions de la source, peut s'introduire lorsque la région focale ne se comporte pas de façon élastique. Illustrons-le en considérant une source ponctuelle dans un milieu de Maxwell. Le spectre à l'infini des ondes S produites par rotation d'une sphère de rayon infiniment petit dépendra de la seule combinaison sans dimensions $f\tau$, où τ représente le temps de relaxation (quotient de la viscosité par la rigidité). La fréquence correspondant au maximum sera donc inversement proportionnelle à τ.

On voit que les informations du genre de celles qu'apporte M. Mohammadioun demandent pour être complètement interprétées des hypothèses sur les conditions de rupture et de déformation du milieu focal.

(*) Séance du 15 novembre 1965.
(1) B. Mohammadioun, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3181.
(2) L. Knopoff, *Reviews of Geophysics*, 2, 1964, p. 625-660.

(*Institut de Physique du Globe, 191, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Structure du manteau supérieur et spectres d'énergie des ondes longitudinales.* Note (*) de M. **Bagher Mohammadioun**, présentée par M. Jean Coulomb.

La couche à faible vitesse est caractérisée par le déplacement du maximum d'énergie vers les basses fréquences.

Dans une Note précédente ([1]) on a montré que les ondes longitudinales P des séismes du manteau supérieur en Alaska étaient caractérisées par des spectres présentant une bande large dont le maximum se déplace vers les hautes fréquences quand la profondeur augmente.

Les spectres des ondes PKIKP enregistrées à la station de Garchy et provenant de la zone séismique du Sud-Ouest du Pacifique (Fidji, Nouvelles-Hébrides) font apparaître la même variation en fonction de la profondeur, jusqu'à 120 km (*fig.* 1, II).

Les trois spectres suivants, correspondant à des profondeurs respectives de 141, 183 et 216 km, sont au contraire caractérisés par une bande d'énergie de basse fréquence, tandis que le déplacement du maximum vers les hautes fréquences est de nouveau observé dans les trois derniers spectres (244, 311 et 447 km).

Les spectres à basses fréquences caractérisent manifestement les foyers situés dans la couche à faible vitesse et permettent d'attribuer à cette dernière des limites comprises, respectivement, entre 120 et 141 km et entre 216 et 244 km.

Le même phénomène est visible dans les spectres des ondes longitudinales P de trois séismes profonds de la Méditerranée orientale enregistrés à Garchy, à des distances comprises entre 1950 et 2 400 km (*fig.* 1, I) : déplacement du maximum vers les hautes fréquences quand la profondeur de foyer augmente de 70 à 100 km et décalage très net, vers les basses fréquences, du spectre relatif à un foyer situé à 160 km de profondeur.

On retrouve les mêmes déplacements du maximum d'énergie lorsqu'on considère les spectres de séismes superficiels en fonction de la distance, mais le phénomène est atténué et plus progressif : lorsqu'augmente la profondeur atteinte par le point le plus bas de la trajectoire, le maximum se déplace vers les grandes fréquences jusqu'à $\Delta = 1880$ km. Au-delà, le déplacement en sens contraire correspond à la pénétration progressive de la trajectoire dans la couche à faible vitesse, jusqu'à 2150 km. Le spectre obtenu à 2 281 km montre de nouveau le déplacement vers les hautes fréquences.

Ces résultats sont résumés dans la figure 2 représentant la position du maximum en fonction, soit de la profondeur du foyer, soit de la distance.

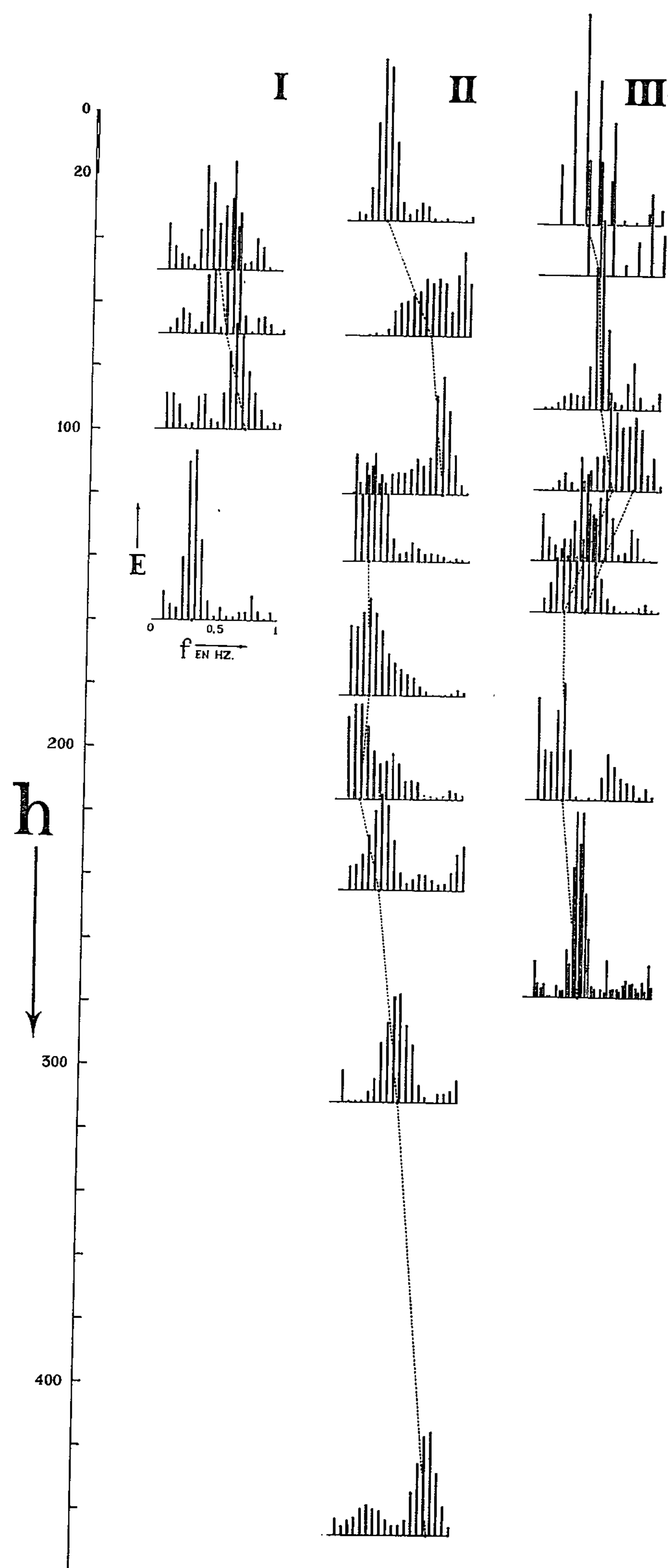


Fig. 1. — $E = A^2\omega^2 / \sum A^2\omega^2$; A, amplitude du déplacement du sol; f, fréquence; $\omega = 2\pi f$.

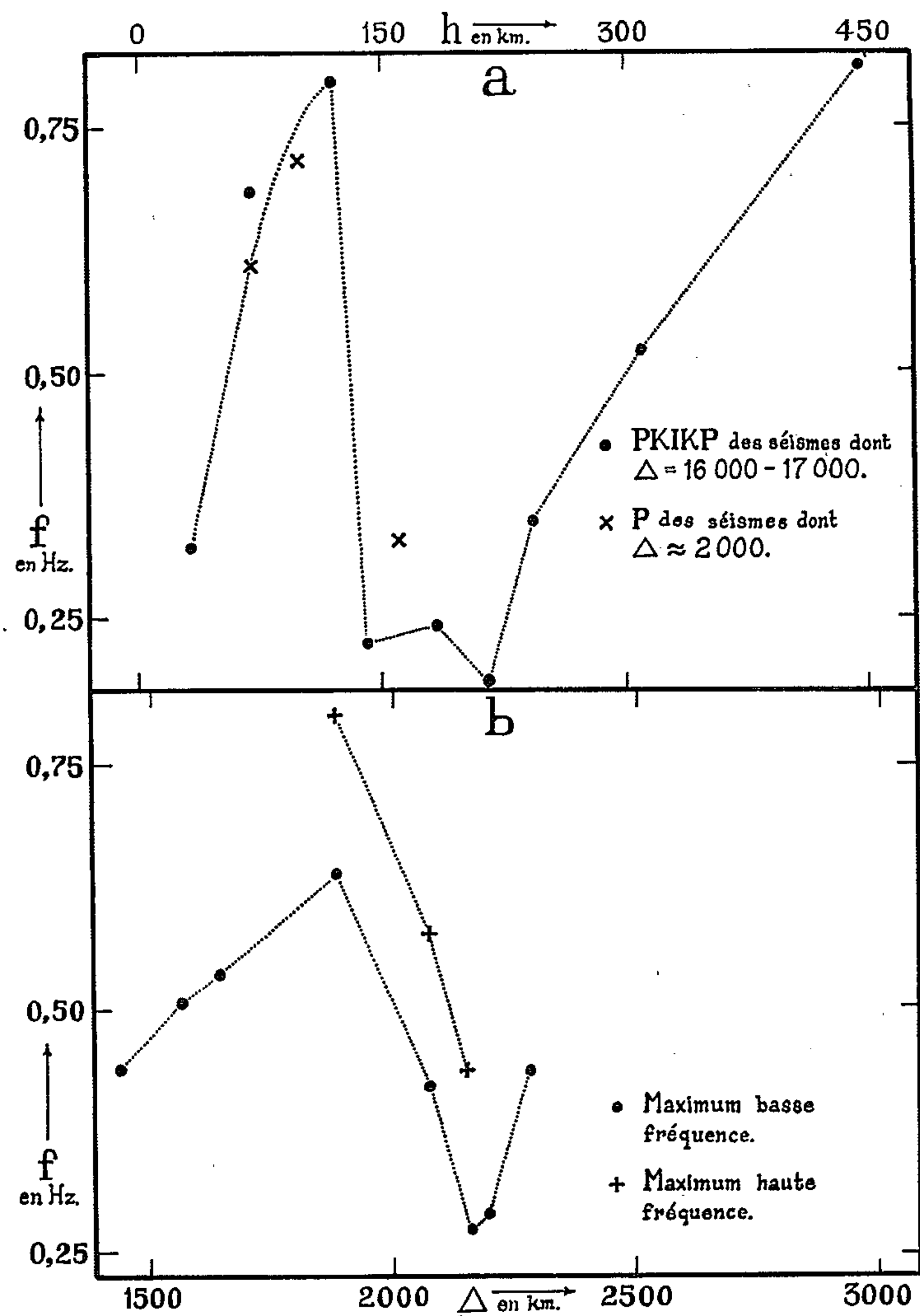


Fig. 2.

Cette position du maximum a été définie par la valeur f de la fréquence telle que $\sum_{i=a}^{i=f} E_i \Big/ \sum_{i=a}^{i=b} E_i = 1/2$ lorsqu'on délimite la bande ab en négligeant les énergies inférieures à 6 % de l'énergie totale.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) B. Mohammadioun, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3181.

(*Institut de Physique du Globe,*
191, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Caryologie des Plantains de la Section* Oreades *Decne.* Note (*) de Mlle **Delphine Cartier**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Deux nombres chromosomiques nouveaux sont rapportés : *P. monosperma* ($2n = 2x = 12$), *P. atrata* ssp. *fuscescens* ($2n = 2x = 12$) connu jusqu'alors sous la forme hexaploïde seulement. La comparaison des échantillons diploïdes et hexaploïdes de la ssp. *fuscescens* montre que les premiers sont de taille plus faible que les seconds et que l'influence de la polyploïdie se fait sentir aussi sur le diamètre des grains de pollen et la longueur des cellules stomatiques.

Trois espèces de Plantago constituent la section *Oreades* Decne : *P. monosperma* Poir., *P. nivalis* Boiss., *P. atrata* Hoppe.

La première espèce n'avait, jusqu'à ce jour, fait l'objet d'aucune étude d'ordre caryologique. Les deux autres, au contraire, en particulier *P. atrata*, sont assez bien connues à ce point de vue [(1) à (6)]. A la faveur de recherches de taxinomie expérimentale sur les Plantains alpins, il nous a été donné d'apporter des résultats nouveaux concernant les nombres chromosomiques rencontrés chez *P. atrata* et de déterminer celui de *P. monosperma.*

Nos observations ont été effectuées sur des coupes de méristèmes radiculaires fixées au liquide de Navashine et colorées par la méthode de Feulgen.

1. *P. monosperma* Poir. — C'est une orophyte des chaînes pyrénéennes. Nous l'avons récoltée dans une pelouse au voisinage du barrage des Bouillouses et dans la vallée d'Eyne (Pyrénées-Orientales, altitude 2 000 m environ) et au sommet du mont Pelat (Hautes-Pyrénées, altitude 2 474 m). Les échantillons provenant de ces localités se sont révélés être diploïdes ($2n = 12$, *Pl.* I, *fig.* 7). Parmi les 12 chromosomes observés, deux sont satellifères et du même type que ceux de *P. atrata* ssp. *atrata* Pilger et de *P. nivalis.* Cette dernière espèce se rencontre uniquement dans les régions alpines de la Sierra Nevada. En 1934, Mac Cullagh (2) la signale comme étant diploïde ($2n = 12$). Des semences récoltées par le Professeur Munoz Medina, dans les zones siliceuses de la Sierra Nevada entre 2 500 et 3 000 m d'altitude, nous ont permis de confirmer les résultats obtenus par Mac Cullagh.

2. *P. atrata ssp. fuscescens* (Jordan) Pilger :

A. *Existence d'échantillons diploïdes et d'échantillons hexaploïdes.* — Son aire de distribution se situe essentiellement dans la zone frontalière des Alpes françaises et italiennes. F. Resende (3) hésitant quant à la détermination exacte de ses échantillons, n'ose pas affirmer que le *P. fuscescens* Jord. (= ssp. *fuscescens* (Jord.) Pilger) est une forme hexaploïde, bien qu'il ait compté 36 chromosomes dans les plaques étudiées. Depuis, nous avons eu l'occasion de trouver des formes hexaploïdes typiques dans le

Queyras (6). Elles sont d'ailleurs d'origine allopolyploïde comme l'indique leur méiose régulière à 18 bivalents.

A partir de semences d'origine malheureusement inconnue qui nous ont été procurées par les Jardins botaniques de Bruxelles, Bonn et Francfort, nous avons obtenu des individus appartenant à la sous-espèce *fuscescens*, mais qui sont diploïdes ($2n = 12$). Jusqu'à présent, toutes les recherches faites sur le terrain ne nous ont pas permis de retrouver cette forme diploïde.

Dans les plaques métaphasiques de cette forme (*Pl.* I, *fig.* 1) on remarque l'existence d'un couple de chromosomes légèrement arqués porteurs de satellites (I), un couple de chromosomes en V largement ouvert, les deux branches à peu près égales du V formant un angle de 120° environ (II). On observe aussi un autre couple de chromosomes en V, mais relativement fermé, puisque les deux branches égales du V délimitent un angle de 90° (III). Trois couples de chromosomes se présentent en bâtonnets légèrement arqués (IV, V, VI).

Si l'on compare les idiogrammes de P. *atrata* ssp *fuscescens* ($2n = 12$) et de *P. atrata* ssp. *atrata*, on s'aperçoit qu'ils sont identiques.

B. *Étude comparée des échantillons diploïdes et des échantillons hexaploïdes.* — Le *limbe*, légèrement arqué, plié en gouttière, à l'extrémité très aiguë et à la base rétrécie des premiers (*Pl.* I, *fig.* 3, 5), s'oppose chez les seconds, à un limbe dressé, plan, à l'extrémité aiguë et sans variation sensible de largeur vers la base (*Pl.* I, *fig.* 4, 6).

De longs poils soyeux et blancs forment un feutrage dense, en particulier sur la face inférieure des feuilles des individus diploïdes. A l'état végétatif, ils ressemblent à *P. argentea* Chaix, avec lequel ils sont souvent confondus. Mais, à la floraison, toute confusion devient impossible, les pièces florales des uns étant typiques de la section *Oreades* et celles des autres de la section *Arnoglossum* Decne.

Les *inflorescences*, comme les feuilles, sont sensiblement plus petites chez les plantes diploïdes que chez les plantes hexaploïdes.

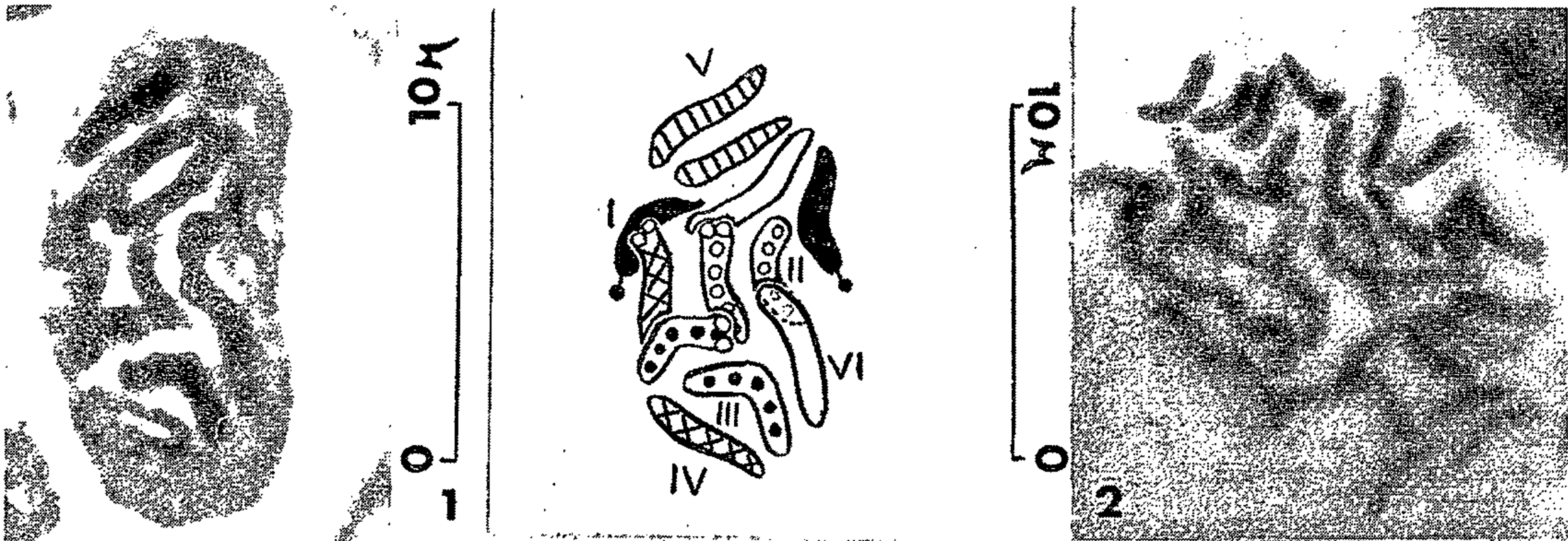
Les *pièces florales* à $6x = 36$ sont plus brunes que celles à $2x = 12$, ces différences de coloration étant dues au fait que les ailes des bractées et sépales sont brunes dans le premier cas et transparentes dans le second.

Les diploïdes fleurissent toujours plus tardivement que les hexaploïdes (une à deux semaines de décalage, en moyenne).

Explications des planches.

Les plaques métaphasiques présentées sont respectivement relatives à *P. atrata ssp. fuscescens*, forme diploïde (*fig.* 1), forme hexaploïde (*fig.* 2), *P. monosperma* (*fig.* 7). Un schéma complète la figure 1.

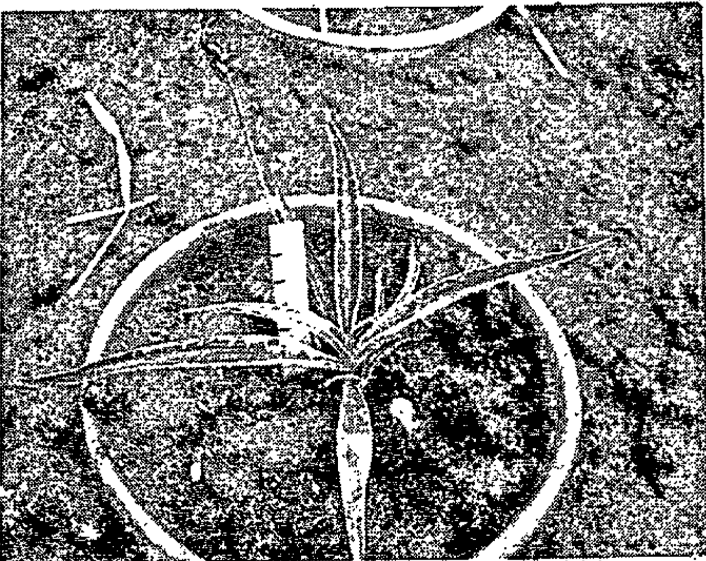
Les photos 3, 4, 5 et 6 correspondent à *P. atrata* ssp. *fuscescens* : stade jeune et stade fleuri de la forme diploïde (*photos* 3-5), stade jeune et stade fleuri de la forme hexaploïde (*photos* 4-6) (écart entre deux traits de la réglette : 1 cm).

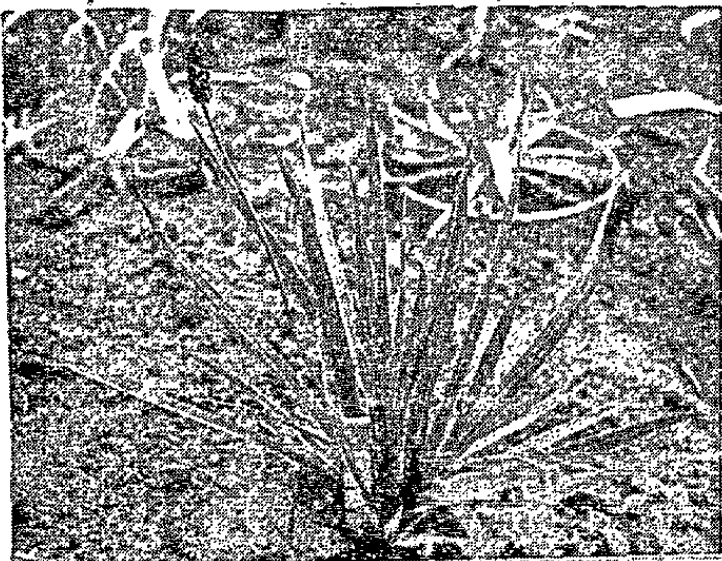


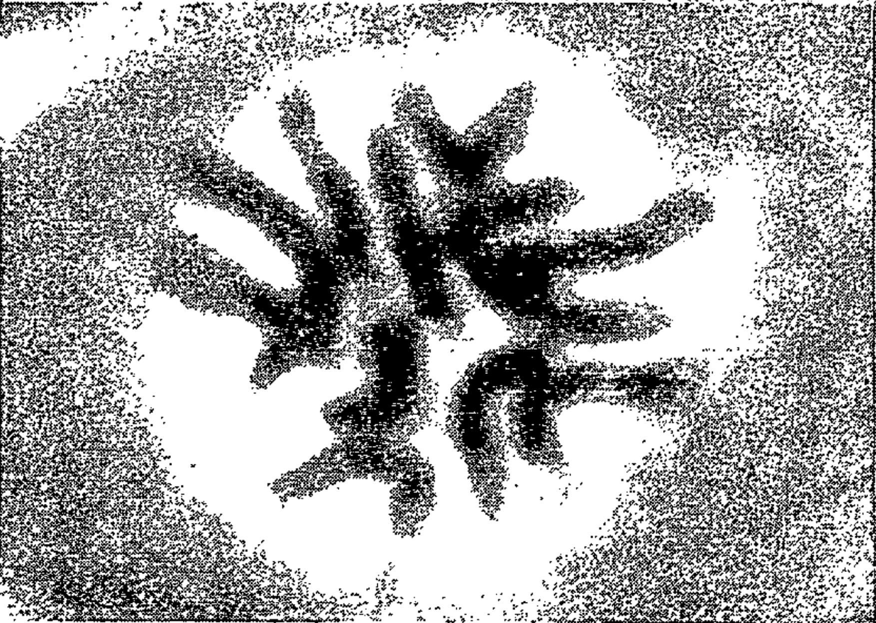


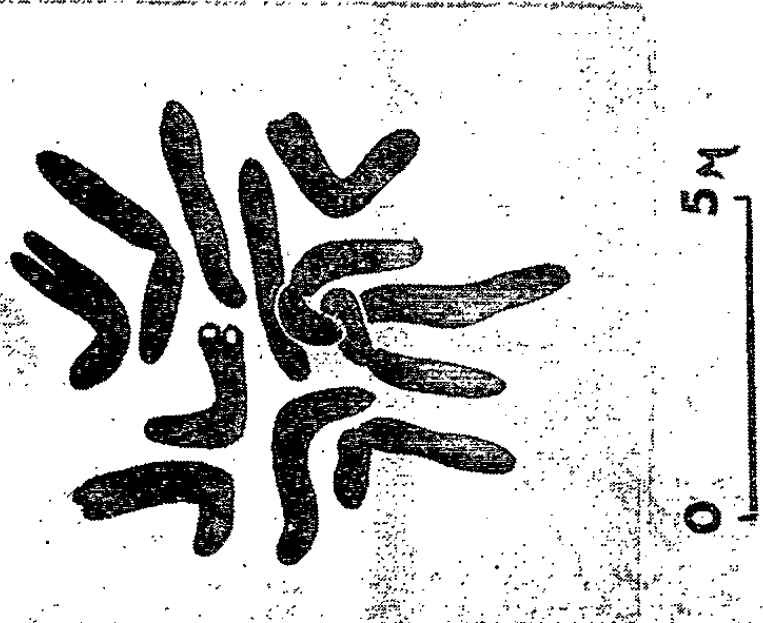


3 | 4
5 | 6









Les grains de pollen : Leur diamètre moyen a été mesuré sur cent grains provenant d'un épi de chaque catégorie et montés selon la méthode d'Erckman. L'écart entre les moyennes $m_{(2x)} = 29{,}85\ \mu \pm 0{,}07$ et $m_{(2x)} = 35{,}3\ \mu \pm 0{,}07$ est significatif.

Il existe une grande probabilité pour que la différence entre les moyennes des tailles des grains de pollen soit due à la polyploïdie.

Les cellules stomatiques : Les mesures portent à la fois sur l'épiderme inférieur des feuilles et sur celui des carènes des sépales antérieurs :

$$\text{Cellules stomatiques foliaires.} \begin{cases} m_{(2x)} = 29{,}15\ \mu \pm 0{,}05, \\ m_{(6x)} = 37{,}12\ \mu \pm 0{,}07; \end{cases}$$

$$\text{Cellules stomatiques florales.} \begin{cases} m_{(2x)} = 23{,}95\ \mu \pm 0{,}08, \\ m_{(6x)} = 30{,}3\ \mu \pm 0{,}1. \end{cases}$$

Dans les deux cas, les différences significatives observées entre les tailles cellulaires des individus à $2x = 12$ et des individus à $6x = 36$, sont à rapporter à l'influence de la polyploïdie. En outre, il faut remarquer que la différence de longueur des cellules stomatiques foliaires et florales est également significative, aussi bien chez les échantillons diploïdes que chez les échantillons hexaploïdes. Cette dernière observation est à rapprocher de celles faites dans le même sens par R. Gorenflot sur *P. coronopus* L., qu'il s'agisse d'individus diploïdes, allo-, auto-, ou auto-allopolyploïdes [(7), (8), (9)].

3. Conclusions. — Dans l'état actuel de nos connaissances, les nombres chromosomiques des espèces de la section *Oreades* se répartissent comme suit :

$2n = 2x = 12$: *P. nivalis;*
P. monosperma;
P. atrata ssp. *atrata*, ssp. *saxatilis* et ssp. *fuscescens;*
$2n = 4x = 24$: *P. atrata* ssp. *atrata*, ssp. *saxatilis* et ssp. *spadicea;*
$2n = 6x = 36$: *P. atrata* ssp. *fuscescens.*

Parmi les trois espèces de cette section, la polyploïdie ne se rencontre que chez *P. atrata*, c'est-à-dire chez l'espèce dont l'aire de répartition est de beaucoup la plus vaste : des chaînes pyrénéo-alpines à la Perse. Les deux taxa diploïdes, au contraire, n'occupent que des aires relativement restreintes : la Sierra Nevada pour *P. nivalis*, tandis que *P. monosperma* ne se trouve que dans les Pyrénées.

Si les quatre sous-espèces de *P. atrata* comportent des formes polyploïdes, trois d'entre elles sont connues, maintenant, comme pouvant être diploïdes. La sous-espèce *spadicea* n'a pas encore été signalée à $2n = 2x = 12$ chromosomes, mais il n'est pas interdit de penser que c'est uniquement parce que son aire de distribution, probablement très restreinte, n'a pas encore été prospectée.

Les idiogrammes de tous les taxa diploïdes sont identiques et correspondent à des individus morphologiquement assez voisins. En revanche les idiogrammes des trois taxa tétraploïdes sont en partie différents, trois couples de chromosomes satellifères caractérisant respectivement les sous-espèces *atrata*, *saxatilis* et *spadicea*.

Quant à la forme diploïde et à la forme hexaploïde de *P. fuscescens*, elles présentent des chromosomes comparables.

La découverte de cette forme diploïde de *P. atrata* ssp. *fuscescens* va nous permettre de compléter l'étude que nous avons entreprise du complexe polyploïde constitué par les quatre sous-espèces de *P. atrata*.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) E. HEITZ, *Abhandl. Naturw. Hamburg*, 21, 1927, p. 48-57.
(2) D. Mc CULLAGH, *Genetica*, 16, 1934, p. 1-44.
(3) F. RESENDE, *Planta*, 26, 1937, p. 757-807.
(4) K. LARSEN, *Saetrykaf Botanisk Tidsskrift*, 50, n° 2, 1954, p. 163-174.
(5) D. CZAPSKA, *Acta Societatis Botanicorum* Poloniæ, 28, n° 1, 1959, p. 129-142.
(6) D. CARTIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2900.
(7) R. GORENFLOT, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 108, 1961, p. 100-114.
(8) R. GORENFLOT, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 108, 1961, p. 200-212.
(9) R. GORENFLOT, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 110, 1963, p. 76-91.

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude en microscopie électronique de la fécondation et de la première mitose du zygote chez le* Pinus laricio *Poir. var.* austriaca (P. nigra *Arn.*). Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Roger Buvat.

L'étude de la première mitose du zygote chez le Pin noir montre que des microtubules provenant du fuseau, des formations d'origine nucléolaire et des restes de la membrane nucléaire constituent les premières inclusions visibles dans le néocytoplasme des proembryons.

Grâce à l'emploi de certains fixateurs conservant bien les structures cellulaires, l'étude en microscopie photonique de la fécondation et des premiers stades du développement d'un Pin [(1), (2)] nous a permis de montrer que l'abondant suc nucléaire du zygote, libéré dans l'oosphère à la fin de la première mitose de l'œuf, ne se mêle pas au cytoplasme du gamète femelle. Il constitue, au sein de l'oosphère, un *néocytoplasme* » dans lequel sont inclus les deux noyaux puis, après la division de ceux-ci, les quatre noyaux du proembryon cœnocytique. Le néocytoplasme accompagne les quatre noyaux du proembryon pendant leur migration au pôle basal de l'oosphère. Il devient alors un véritable cytoplasme organisé à partir duquel s'édifient le proembryon cellulaire puis l'embryon proprement dit.

L'origine essentiellement nucléaire du néocytoplasme impose que l'étude en microscopie électronique de celui-ci débute par une analyse de la fécondation et de la première mitose du zygote. La présente Note rapporte des observations relatives à ces premiers stades du développement chez le *Pinus laricio* Poir. var. *austriaca* (*P. nigra* Arn.).

1. L'union des noyaux gamétiques. — Lorsque le noyau mâle est au contact du noyau femelle, ce dernier se déprime tandis que l'élément mâle se loge dans la dépression ainsi faite (*fig. a, Pl.* I). A ce moment les deux noyaux sont séparés par une fine couche de cytoplasme (*cy, fig. a, Pl.* II). Cependant, dès le début de l'affrontement il s'établit des communications entre les noyaux gamétiques. En quelques points, peu nombreux au départ, les feuillets externes et les feuillets internes des membranes nucléaires se raccordent très exactement, établissant ainsi, entre les contenus des deux noyaux, des ponts d'abord étroits (flèche, *fig. a* et *b*, *Pl.* II). A des stades plus avancés de l'union des gamètes, les ponts qui relient les noyaux sont plus nombreux et plus larges (flèches, *fig. c, Pl.* II). Finalement, les points de raccordement entre les membranes nucléaires se multipliant, il ne reste plus pour marquer une limite entre les noyaux mâle et femelle que de petits îlots de cytoplasme paraissant inclus dans le noyau du zygote.

2. La première mitose du zygote. — Dès que l'union des éléments mâle et femelle est réalisée, le noyau du zygote est en métaphase. Il apparaît dans sa partie supérieure un ou, le plus souvent, deux groupes de chromosomes. L'un des deux est formé par les chromosomes d'origine mâle, l'autre, par les chromosomes d'origine femelle. Pendant l'anaphase, les deux lots de chromosomes demeurent séparés (*fig. c, Pl.* I). Ils ne s'unissent qu'à la télophase pour constituer les deux noyaux du proembryon cœnocytique.

Un noyau métaphasique, trois anaphases et une télophase ont pu être étudiés en microscopie électronique.

Explication des Planches.

Techniques utilisées : Fixation : glutaraldéhyde, OSO_4 (*Pl. II, a* et *b*; *Pl.* IV, V, VI); OSO_4 (*Pl.* II, *c*; *Pl.* III). *Inclusion :* araldite. *Contrastant :* $KMNO_4$.

Abréviations employées : ch, chromosome; *cy,* cytoplasme; *g. o.,* grains osmiophiles; *i. c.,* îlots de cytoplasme; *li,* inclusion lipidique; *m. n.,* membrane nucléaire; *mt,* microtubule; *N,* noyau; *nu,* nucléole; *néo,* néocytoplasme; *np,* nucléoplasme; *p,* pore de la membrane nucléaire; *r. e.,* réticulum endoplasmique; *ri,* ribosomes.

Planche I.

Principales étapes de la fécondation observées en microscopie photonique (*a*, coupe réalisée avec du matériel inclus dans la paraffine; *b*, *c* et *d*, coupes semi-fines pratiquées dans du matériel traité selon les techniques de la microscopie électronique et observées en microscopie à contraste de phases).

Fig. *a.* — Union des noyaux gamétiques, N ♂ et N ♀ (G × 700).

Fig. *b.* — Noyau du zygote au stade de la métaphase. Quelques sections de chromosomes sont visibles (*ch*). Les flèches désignent des invaginations de la membrane nucléaire (G × 700).

Fig. *c.* — Noyau du zygote au début de l'anaphase. Les chromosomes d'origine mâle (*ch* ♂) et ceux d'origine femelle (*ch* ♀) sont séparés. Les flèches désignent des replis de la membrane nucléaire et des portions de cytoplasme maternel paraissant isolées à l'intérieur du noyau (G × 700).

Fig. *d.* — Section de la partie supérieure du noyau du zygote à la fin de sa division. Un seul des deux noyaux fils est visible dans la coupe (N_1); la position de l'autre (N_2) est indiquée par une croix. Observer le maintien sur place de l'ancien suc nucléaire du zygote (*np*) bien que la membrane nucléaire ait disparu. Les flèches désignent des îlots de cytoplasme maternel inclus dans cet ancien nucléoplasme (G × 700).

Planche II.

Fig. *a.* — Début de l'union des noyaux mâles (N ♂) et femelle (N ♀). La flèche désigne une communication entre les deux gamètes (G × 6 750).

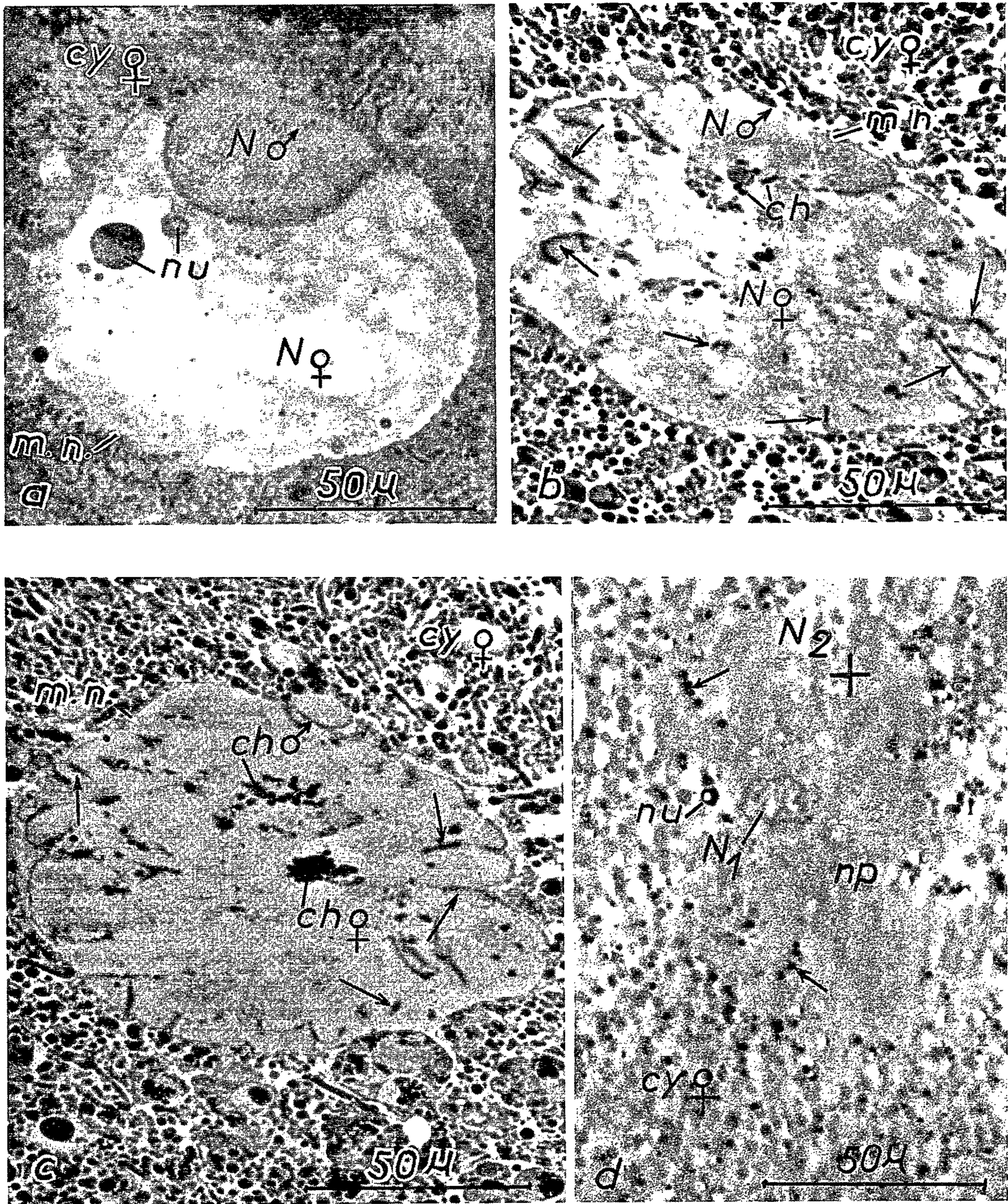
Fig. *b.* — Observation à un fort grossissement de la zone où les contenus des noyaux communiquent (flèche) (G × 51 250).

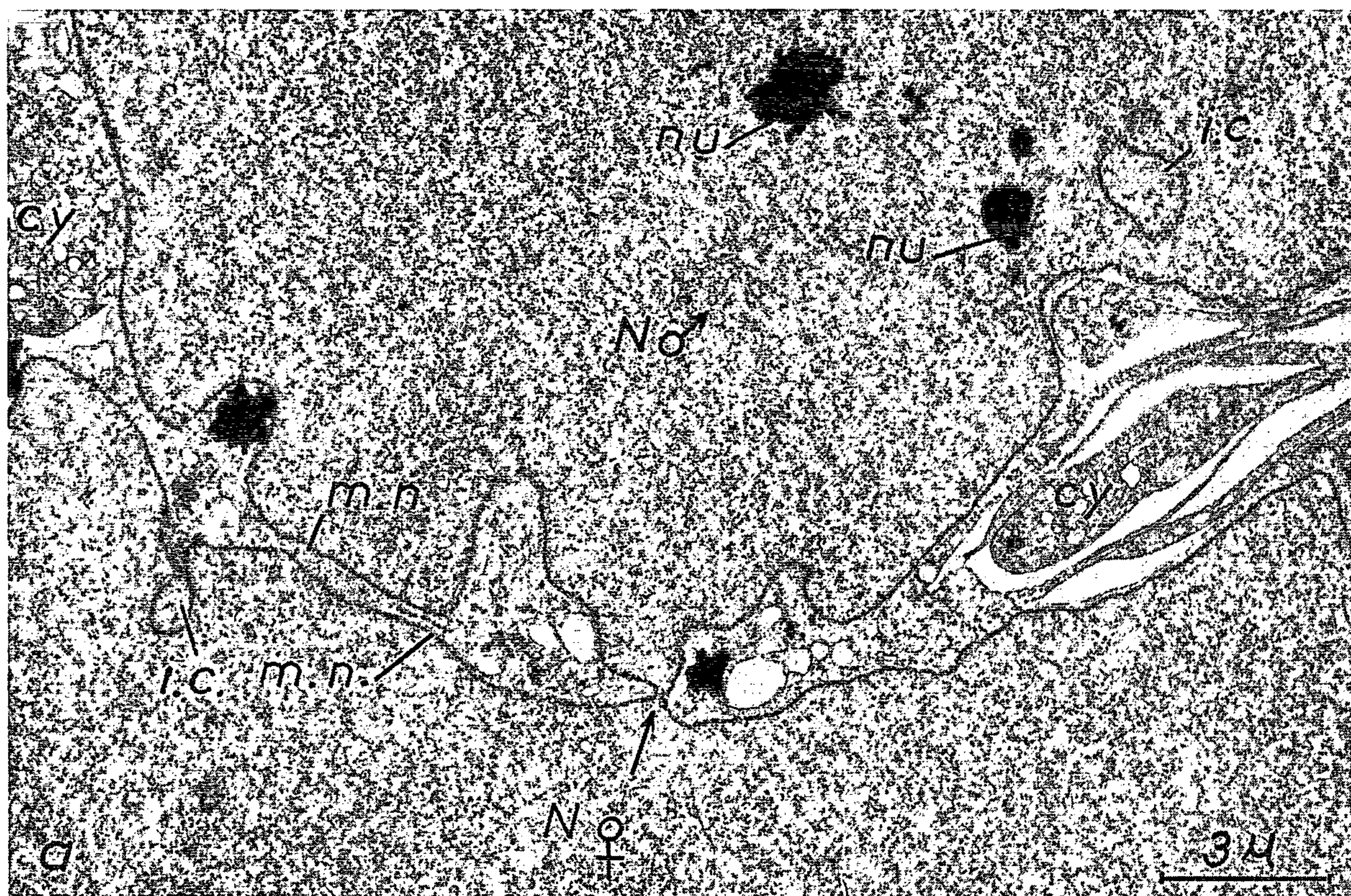
Fig. *c.* — Stade plus avancé de la fusion des gamètes. Les ponts qui unissent les noyaux (flèches) sont plus larges que dans la figure *a* (G × 5 500).

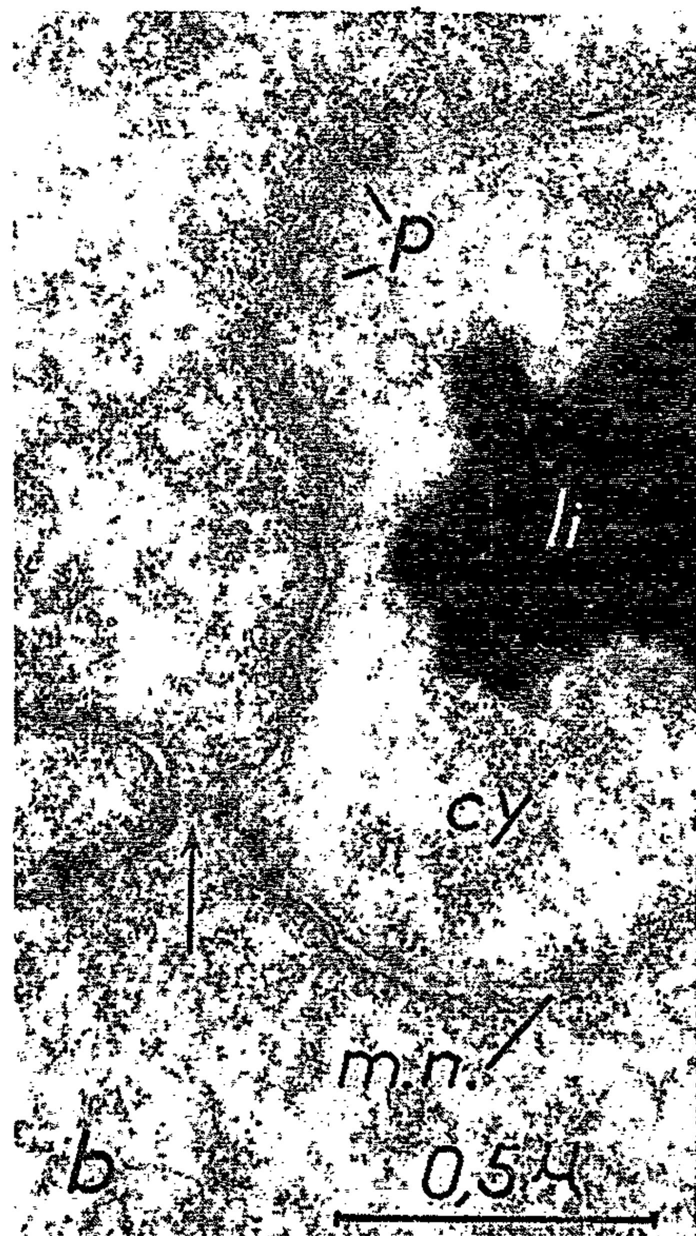
Planche III.

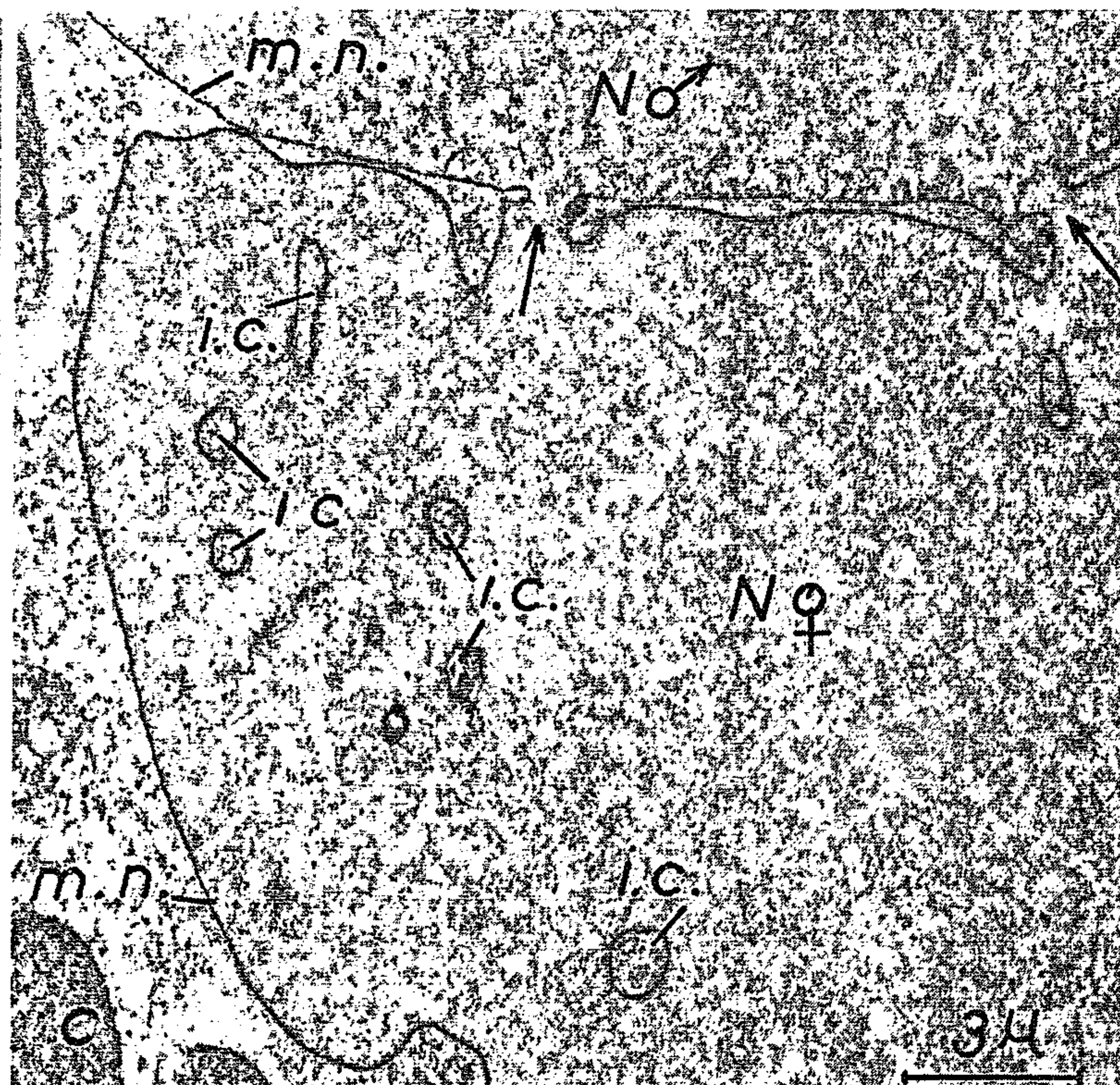
Fig. *a.* — Section longitudinale d'une partie de l'appareil fusorial (anaphase). Les microtubules (*mt*) semblent groupés en faisceaux (G × 26 250).

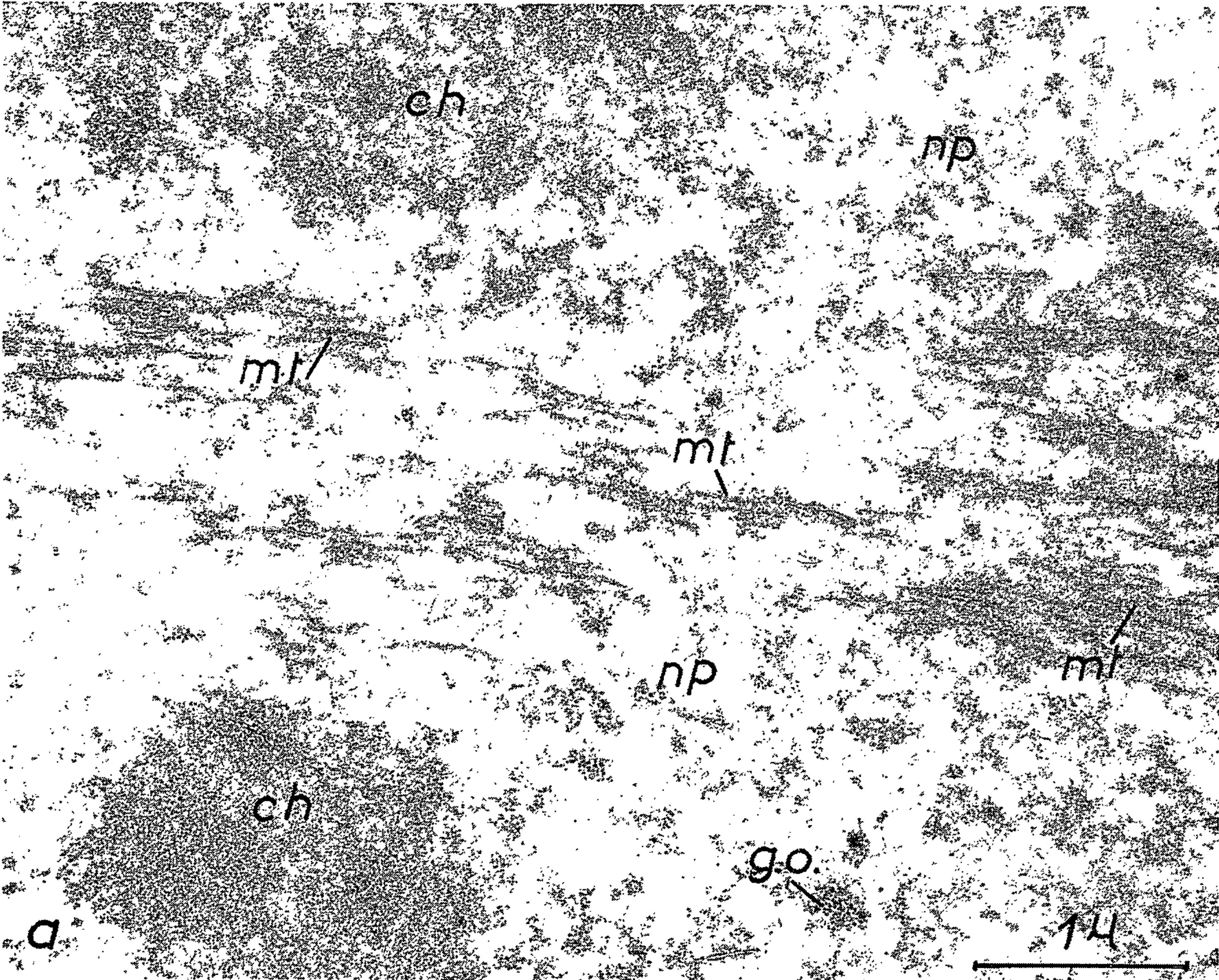
Fig. *b.* — Microtubules observés à un fort grossissement (G × 52 000).

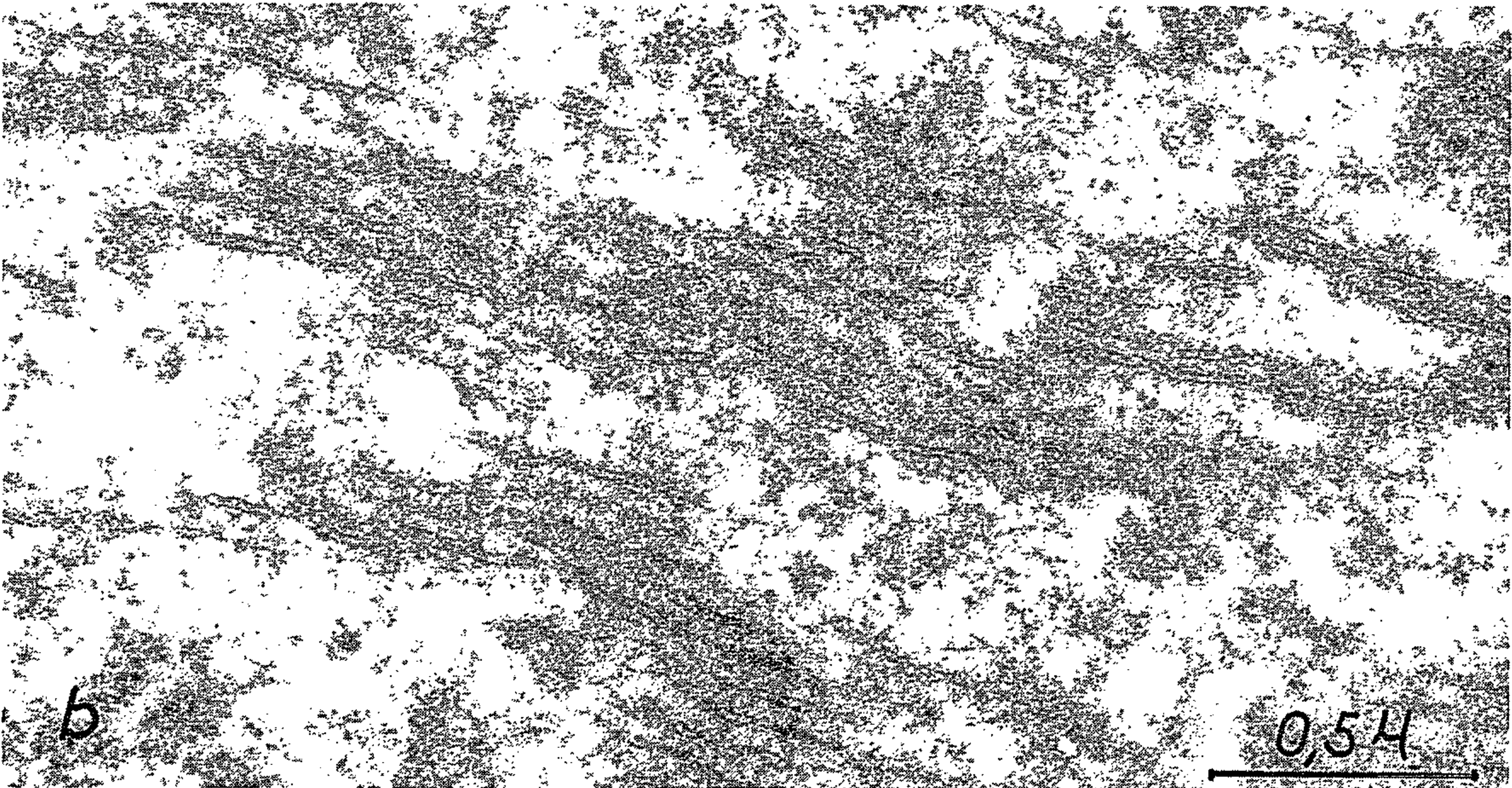

cy ♀
N ♂
nu
N ♀
m. n.
a
50 μ
cy ♀
N ♂
m.n
ch
N ♀
b
50 μ
cy ♀
m. n
ch ♂
ch ♀
c
50 μ
N2
nu
N1
np
cy ♀
d
50 μ


nu
l.c
c y
nu
No♂
m.n.
c y
l.c.
m.n.
N♀
a
3 μ


p
li
cy
m.n.
b
0,5 μ

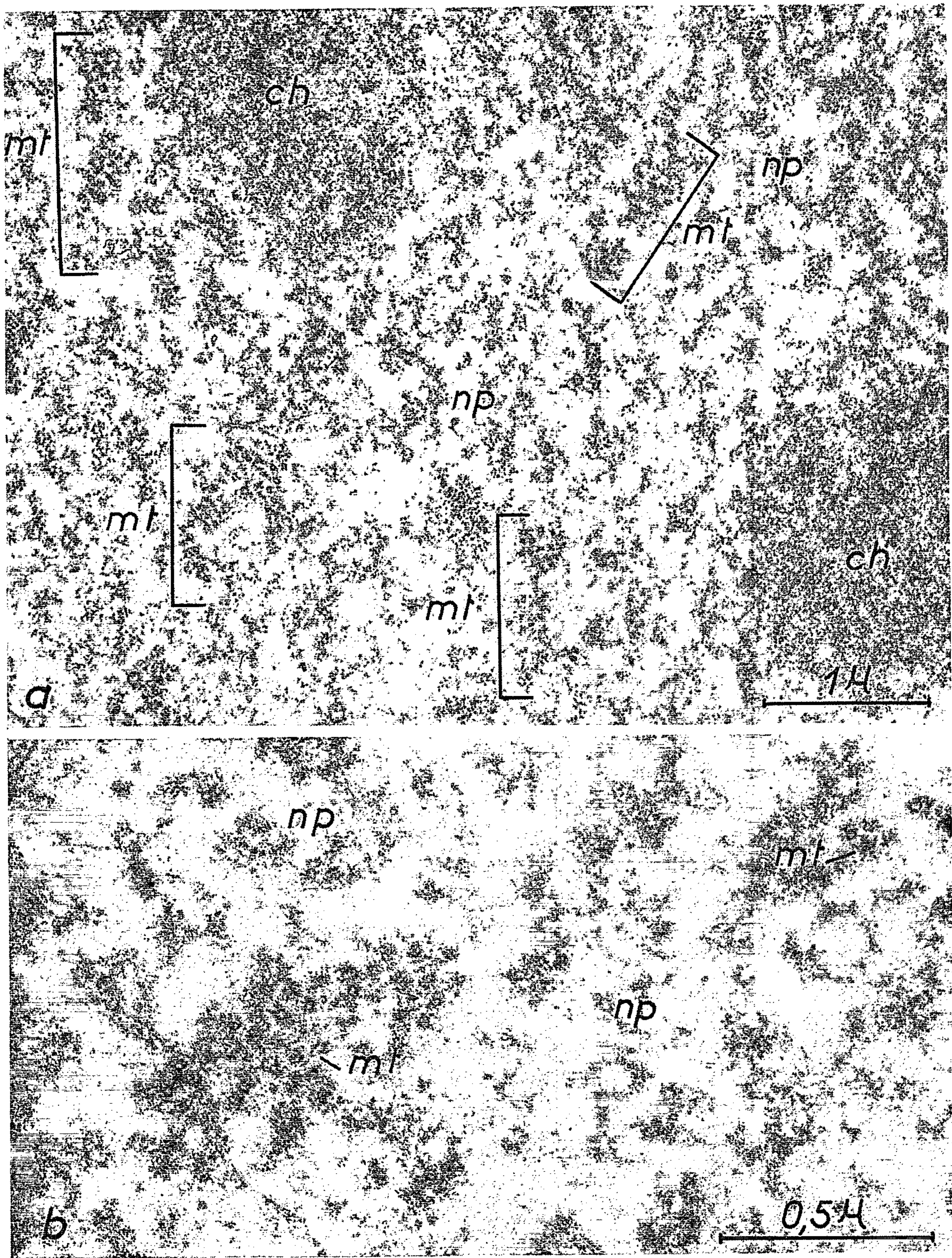

m.n.
No♂
l.c.
l.c
l.c.
N♀
m.n.
l.c.
c
3 μ

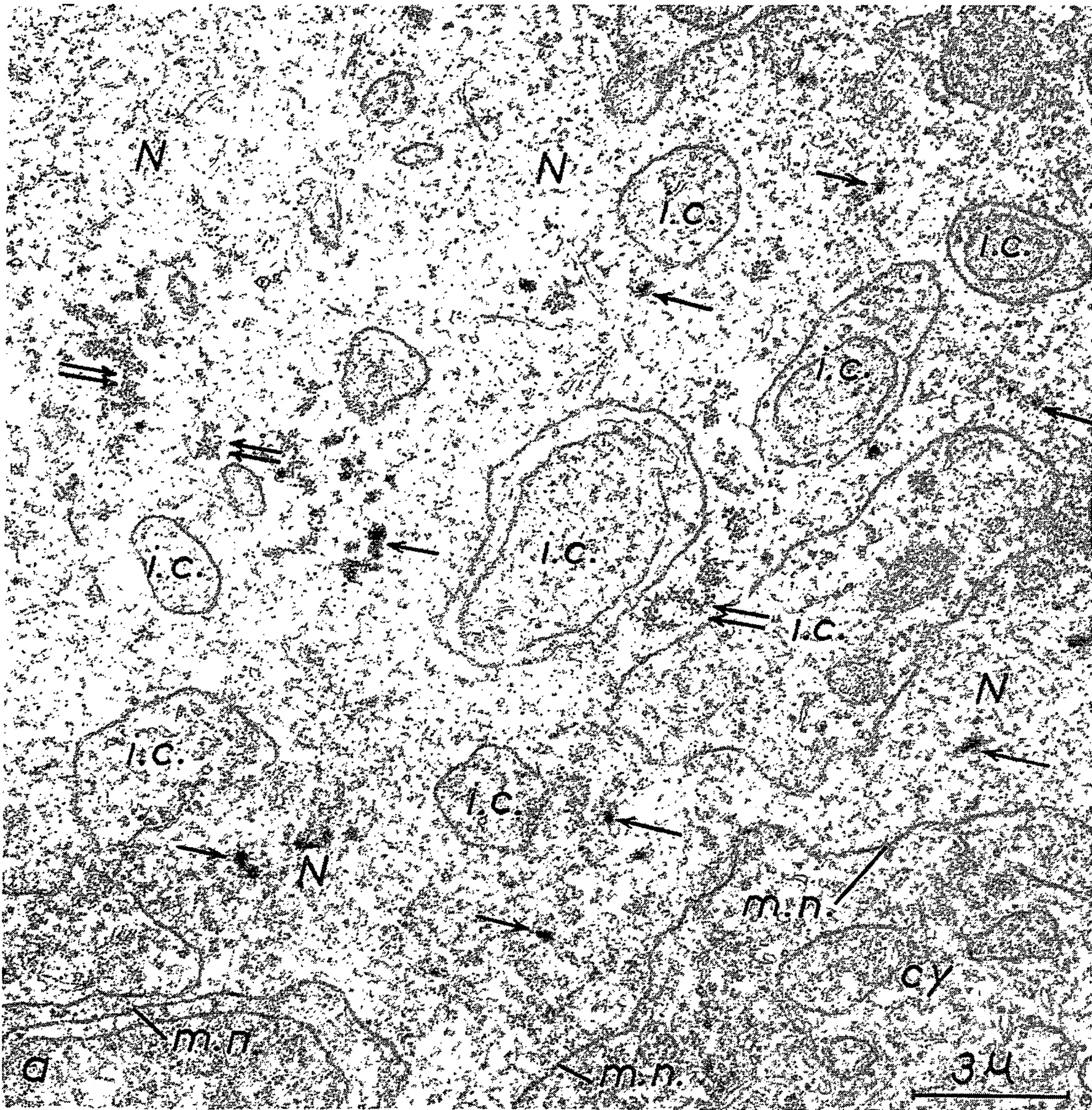

ch
np
mt
mt
np
mt
ch
go.
a
1 μ


b
0,5 μ

*

PLANCHE IV.




N
N
l.c.
l.c.
l.c.
l.c.
l.c.
l.c.
l.c.
l.c.
N
N
m.n.
m.n.
m.n.
cy
a
3 μ

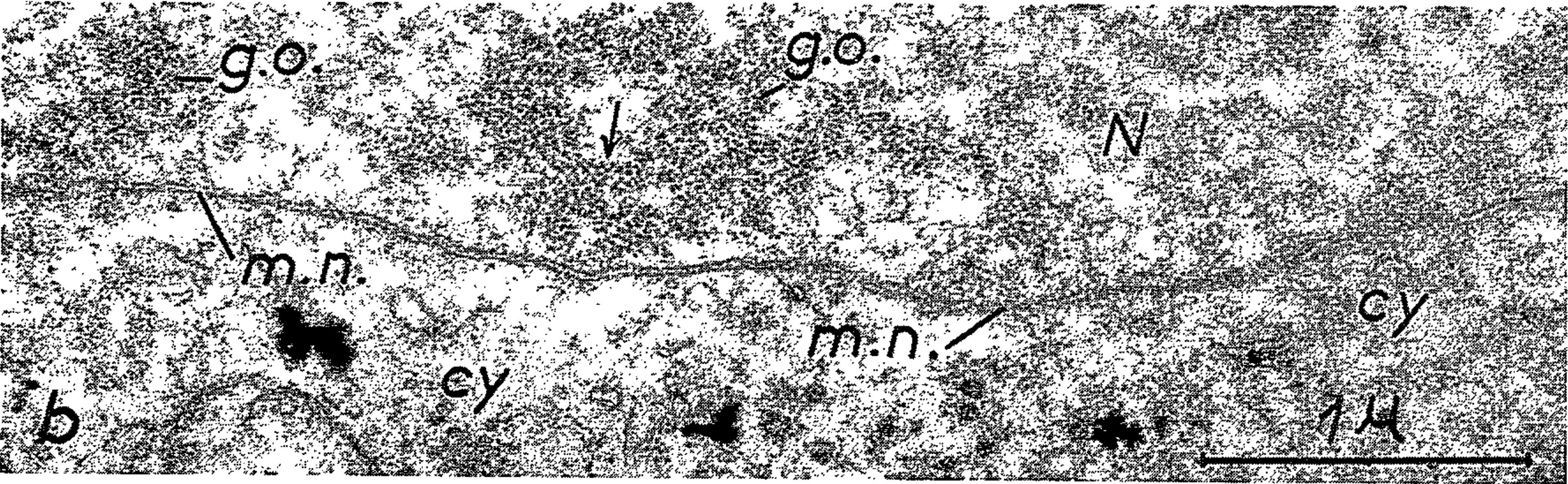

g.o.
g.o.
N
m.n.
m.n.
cy
cy
b
1 μ

Planche VI.

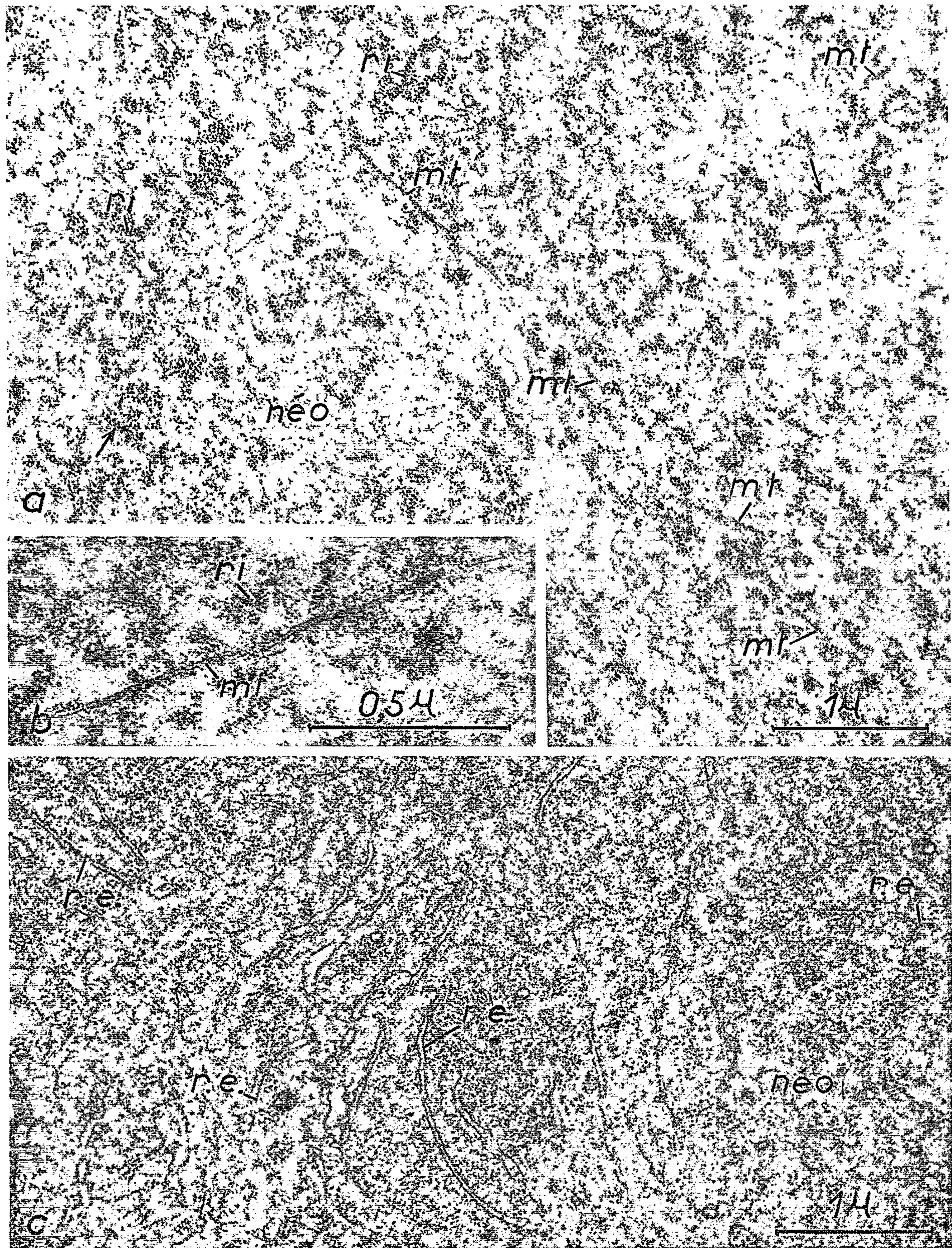


Planche IV.

Fig. *a.* — Section transversale d'une partie de l'appareil fusorial (anaphase). Le groupement en faisceaux des microtubules (*mt*) est plus évident que dans la planche III (G × 26 250).
Fig. *b.* — Faisceaux de microtubules (*mt*), séparés par du nucléoplasme (*np*), observés à un fort grossissement (G × 68 000).

Planche V.

Fig. *a.* — Aire marginale d'un noyau en anaphase où l'on observe des îlots de cytoplasme (*i. c.*) paraissant isolés à l'intérieur du noyau (N). De nombreuses inclusions osmiophiles intranucléaires sont désignées par des flèches. La substance de certaines de ces inclusions est encore compacte (flèches simples), chez d'autres elle est en voie de dispersion (flèches doubles).
Fig. *b.* — Membrane nucléaire et inclusions osmiophiles observées à un fort grossissement. La membrane nucléaire (*m. n.*) paraît dépourvue de pores. Les inclusions osmiophiles se montrent constituées par une agglomération de grains (*g. o.*) parfois disposés en hélices (flèche) (G × 32 000).

Planche VI.

Fig. *a.* — Zone profonde de l'ancien suc nucléaire ou néocytoplasme (*néo*) à la fin de la mitose du zygote. Observer des microtubules (*mt*) et de nombreux ribosomes (*ri*) dont certains sont disposés en hélices (flèches) (G × 26 250).
Fig. *b.* — Microtubule (*mt*) observé à un fort grossissement (G × 68 000).
Fig. *c.* — Zone marginale du néocytoplasme. Des formations du réticulum endoplasmique (*r. e.*) occupent l'emplacement de l'ancienne membrane nucléaire du zygote (G × 26 250).

— *L'appareil fusorial.* — Présent dès la métaphase, l'appareil fusorial est formé par un ensemble de microtubules de 150 à 200 Å de diamètre, disposés parallèlement les uns aux autres (*fig. a*, *mt*, et *fig. b*, *Pl.* III). Les coupes longitudinales (*Pl.* III) et surtout les sections transversales du fuseau (*Pl.* IV) montrent que les microtubules ne sont pas régulièrement répartis dans l'appareil mitotique mais paraissent groupés en faisceaux comprenant chacun un nombre variable d'éléments.

Dans la télophase étudiée l'appareil fusorial a disparu mais dans la partie profonde de l'ancien suc nucléaire, devenu le néocytoplasme, on relève la présence de microtubules disposés dans un ordre quelconque (*mt*, *fig. a* et *b*, *Pl.* VI). Il est très vraisemblable que ces microtubules représentent le reste des fuseaux observés pendant la métaphase et l'anaphase.

— *Les nucléoles.* — Parmi les nombreux nucléoles que contient le noyau du zygote, certains ne montrent aucun signe de désorganisation. D'autres, par contre, se désagrègent rapidement et, dès l'anaphase, leur substance est dispersée dans le suc nucléaire sous la forme de petites inclusions denses (flèches simples et flèches doubles, *fig. a*, *Pl.* V). Examinée à un grossissement élevé, chacune de celles-ci se montre formée par une agglomération de grains osmiophiles identiques à ceux qui constituent la substance des nucléoles n'ayant subi aucune altération visible. Fréquemment, la disposition de

ces grains dessine des hélices très régulières (*g. o. fig. b, Pl.* V). A la télophase, ces amas denses ont disparu mais on observe alors de nombreux grains osmiophiles, disposés en hélice ou non, dispersés dans toute l'étendue de l'ancien suc nucléaire (*ri, fig. a, Pl.* VI).

— *La membrane nucléaire.* — La membrane nucléaire persiste pendant la métaphase et l'anaphase mais elle présente deux particularités. Tout d'abord elle semble ne plus posséder de pores, ses deux feuillets étant continus (*m. n., fig. b, Pl.* V). Ensuite son tracé est très irrégulier. Ce fait est déjà bien visible dans les coupes semi-fines observées en microscopie à contraste de phases. On peut y voir, en de multiples endroits, la membrane nucléaire s'invaginer et enfouir profondément dans le noyau en division des portions de cytoplasme maternel (flèches, *fig. b* et *c, Pl.* I). A l'examen en microscopie électronique, ces fragments de cytoplasme paraissent souvent isolés dans le suc nucléaire, dont ils sont séparés par une double membrane qui n'est qu'une partie de la membrane nucléaire très déformée (*i. c., fig. a, Pl.* V).

Lorsque la division s'achève, la membrane nucléaire a disparu. L'ancien suc nucléaire du zygote constitue alors le néocytoplasme dans lequel sont inclus les deux noyaux en formation du proembryon (*fig. c, Pl.* I). La zone marginale de ce néocytoplasme, là où se trouvait la membrane nucléaire du zygote, contient de nombreux systèmes bimembranaires au tracé sinueux (*r. e., fig. c, Pl.* VI). Très certainement ces systèmes, qu'on peut assimiler à des éléments du réticulum endoplasmique, représentent le terme de l'évolution subie par la membrane nucléaire depuis le début de la division du zygote.

Les principaux faits observés pendant la première mitose du zygote chez le *P. laricio* var. *austriaca*, dont il vient d'être rendu compte, permettront une interprétation de l'organisation et de l'évolution du néocytoplasme dans les proembryons cœnocytiques. En effet, si le suc nucléaire du zygote est à l'origine de la substance fondamentale du néocytoplasme, d'autres constituants du noyau en division tels que microtubules du fuseau, matériel nucléolaire, restes de la membrane nucléaire, paraissent fournir, dès la fin de la division du zygote, les premières inclusions visibles dans le néocytoplasme des proembryons.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) H. CAMEFORT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2014.

(2) H. CAMEFORT, *Travaux dédiés à Lucien Plantefol*, Masson et Cie, Paris, 1965, p. 407.

(*Laboratoire de Botanique,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Présence et mode de développement des bourgeons latéraux placés à la base des feuilles du jeune sporophyte de la Fougère* Marsilea vestita. Note (*) de M[lle] **Janine Andrès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Des jeunes sporophytes du *Marsilea vestita* ont été fragmentés en explantats d'un seul nœud. Les nœuds ainsi isolés ont été cultivés aseptiquement sur un milieu nutritif simple. Les observations morphologiques et histologiques auxquelles ils ont été soumis, un mois après leur mise en culture, montrent que les feuilles insérées aux nœuds ne comportent pas toutes, à leur base, un bourgeon latéral : la présence d'un tel bourgeon est conditionnée par l'âge et le degré de complexité foliaire de la plante. Le développement des nouveaux pieds nés du fonctionnement des bourgeons latéraux, lorsqu'ils existent, est d'autant plus lent que ces bourgeons sont plus âgés.

Le *Marsilea* est, suivant la terminologie de Goebel, une plante à développement foliaire hétéroblastique. Un jeune plant, obtenu en culture aseptique à partir du sporocarpe, porte, en plus de la feuille primordiale, un certain nombre de feuilles « *juvéniles* », soit successivement quatre à cinq

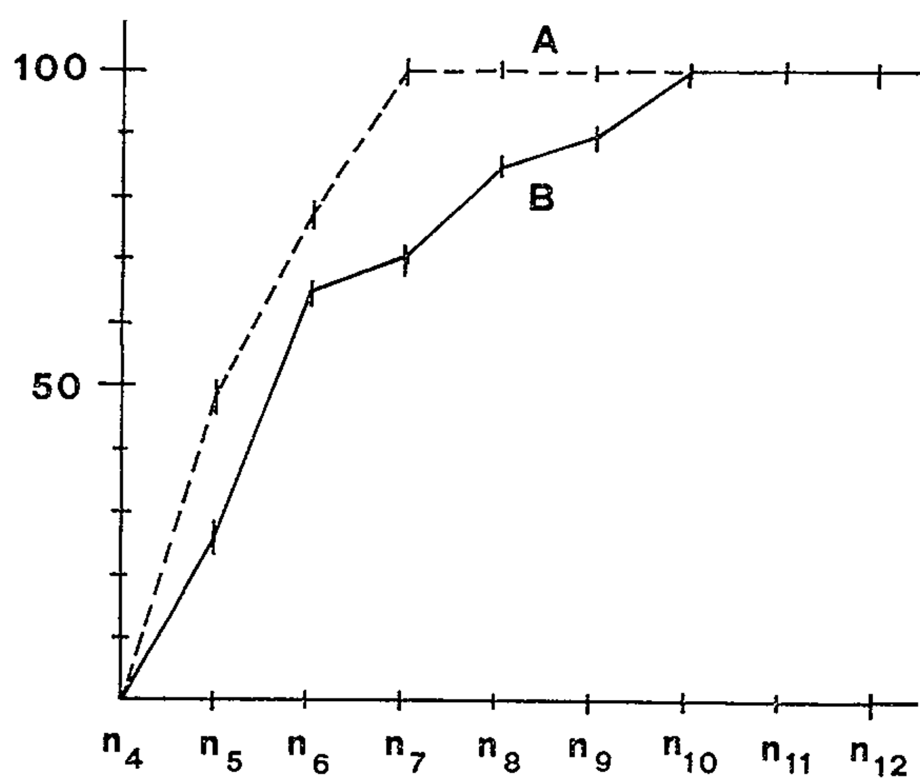


Fig. I.

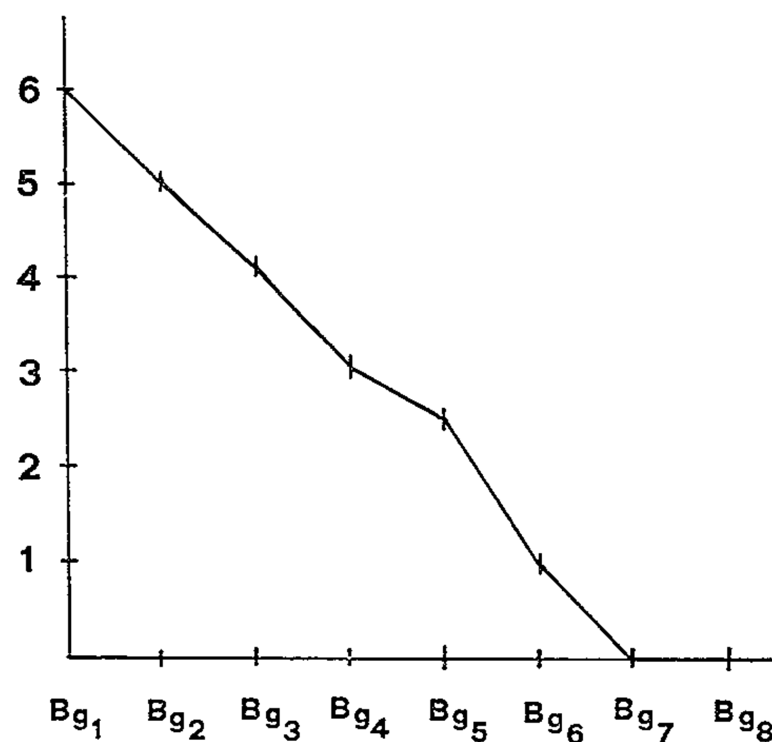


Fig. II.

Fig. I. — Variations du pourcentage des nœuds qui comportent un bourgeon (A) et du pourcentage des nœuds qui donnent naissance à un sporophyte (B) en fonction de leur âge. — En abscisses, les nœuds sont classés suivant leur âge, n_1 est le plus âgé, n_{12}, le plus jeune.

Fig. II. — Influence de l'âge des bourgeons latéraux sur le nombre de feuilles spatulées et bifides initiées par ces derniers. — En abscisses, les bourgeons sont classés suivant leur âge; Bg_1 est le plus âgé, Bg_8, le plus jeune. — En ordonnées, nombre de feuilles formées.

feuilles spatulées (à limbe entier) et trois feuilles bifides (à deux folioles); les suivantes, « *adultes* », sont quadrifides palmées, puis quadrifides épanouies (à quatre folioles). A la base de certaines de ces feuilles se trouvent, en position extra-axillaire, de très petits bourgeons, méristèmes « au repos » par suite de l'inhibition apicale. Si l'on isole le nœud au niveau duquel

ils sont insérés, du reste de la plante, ils peuvent entrer en activité. Ils se développent alors et sont à l'origine d'un nouveau sporophyte. La présente Note se propose de répondre aux deux questions qui se posent alors. Tous les nœuds comportent-ils un bourgeon ? Dans l'affirmative de quels types sont les feuilles portées par le rameau latéral né de son fonctionnement ?

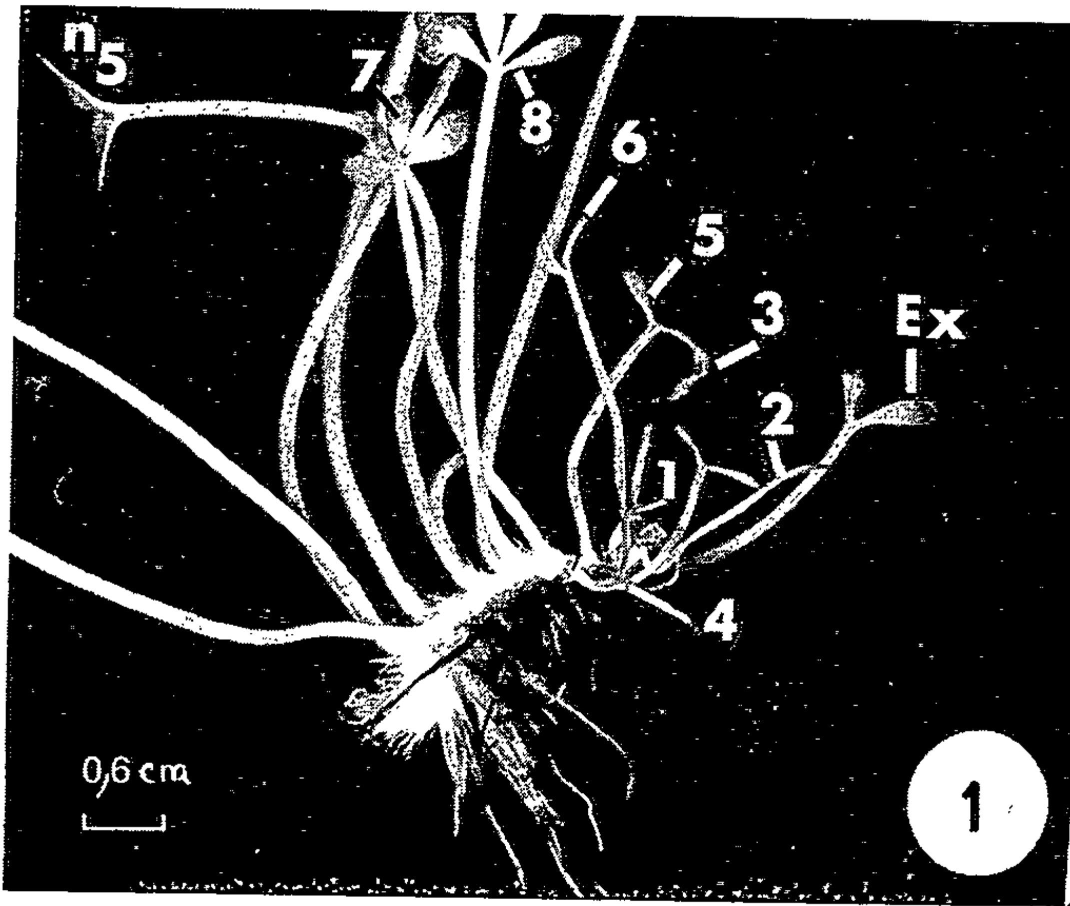
Les jeunes plants utilisés sont dépourvus de feuilles épanouies et portent tous, en plus des feuilles spatulées et bifides, cinq feuilles quadrifides palmées bien développées. Les plants ont été soumis à une fragmentation du rhizome en explantats d'*un seul nœud*. Du fait de l'exiguïté des entre-nœuds les plus âgés, l'isolement des nœuds a été effectué sous la loupe binoculaire. Chaque nœud isolé a été cultivé aseptiquement dans le milieu nutritif habituel [1]. L'observation du comportement des explantats a été faite un mois après la mise en culture. Cette expérience a porté sur un ensemble de 80 sporophytes entiers. Dans la suite de l'exposé, le nœud appelé n_1 est le premier formé, donc le plus âgé : il correspond à la première feuille spatulée. Le dernier visible à l'œil nu, le plus jeune, n_{11} ou n_{12} dans les conditions de l'expérience, est situé près du bourgeon terminal; la cinquième feuille quadrifide palmée bien développée y est insérée. Les résultats obtenus ayant montré qu'un certain nombre de nœuds (n_1 à n_8) ne donnaient pas naissance à un nouveau pied, une étude histologique s'est révélée nécessaire afin de confirmer ou d'infirmer la présence d'un bourgeon au nœud. Elle a porté sur des plants identiques à ceux qui ont été mis en culture. 175 nœuds n_1 à n_8 ont été étudiés, après fixation, sur des coupes sériées pratiquées perpendiculairement au rhizome principal.

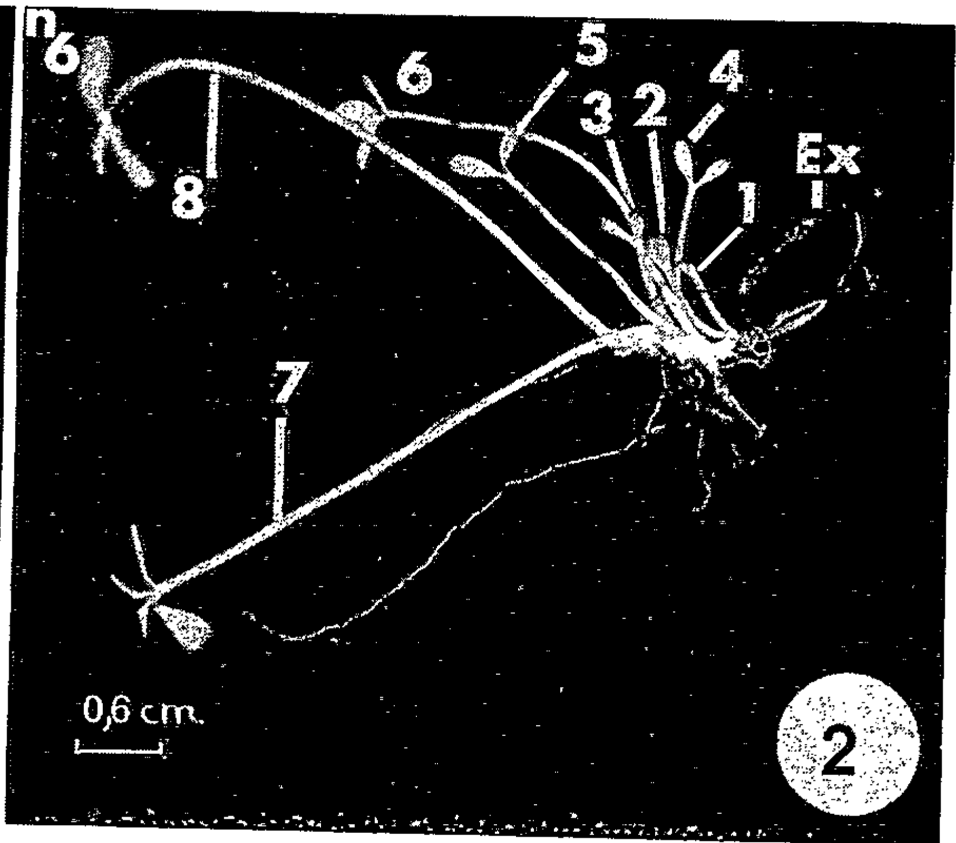
1. *De la présence des bourgeons latéraux.* — Les résultats fournis par les observations morphologiques et histologiques sont groupés dans le tableau ci-contre. De son examen, il ressort que les trois premiers nœuds qui correspondent aux trois premières feuilles, les plus âgées, les plus petites et aussi morphologiquement les plus simples, ne présentent pas de bourgeons latéraux. Les premiers bourgeons latéraux s'observent au niveau des nœuds n_4. Ces derniers ne se développent pas dans les conditions de l'expérience. A partir des nœuds n_4, il y a augmentation régulière du nombre des nœuds qui comprennent un bourgeon, et parallèlement, mais à un degré moindre, de l'augmentation du nombre des bourgeons qui donnent naissance à un rameau (*fig.* I). Tous les nœuds plus jeunes (n_7 à n_{12}) comportent un bourgeon.

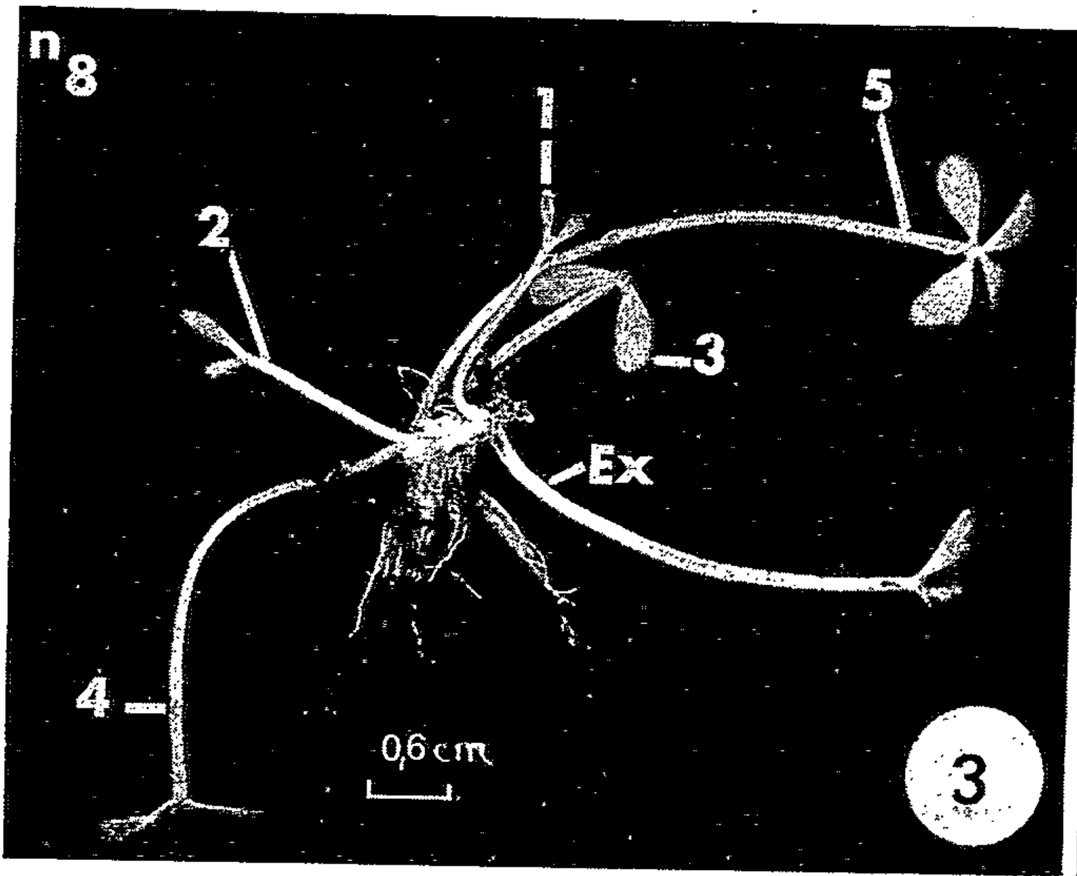
Pourquoi, à partir du nœud n_4 jusqu'au nœud n_8, les bourgeons présents ne donnent-ils pas tous naissance à un nouveau pied et cela dans une proportion d'autant plus forte qu'ils sont plus âgés ? Au moment du repiquage, les bourgeons peuvent être lésés du fait de l'exiguïté des entre-nœuds, ou bien des conditions intrinsèques les empêchent-ils d'entrer en activité. Les racines étant de petite taille et en nombre réduit, les conditions de nutrition peuvent être défavorables. Quant aux bourgeons plus jeunes, les entre-nœuds sont suffisamment longs pour qu'ils ne soient pas lésés lors de la fragmentation. Seuls, peuvent être alors invoqués des facteurs, tels ceux d'ordre nutritif, pour expliquer l'absence de développement d'un certain nombre d'entre eux.

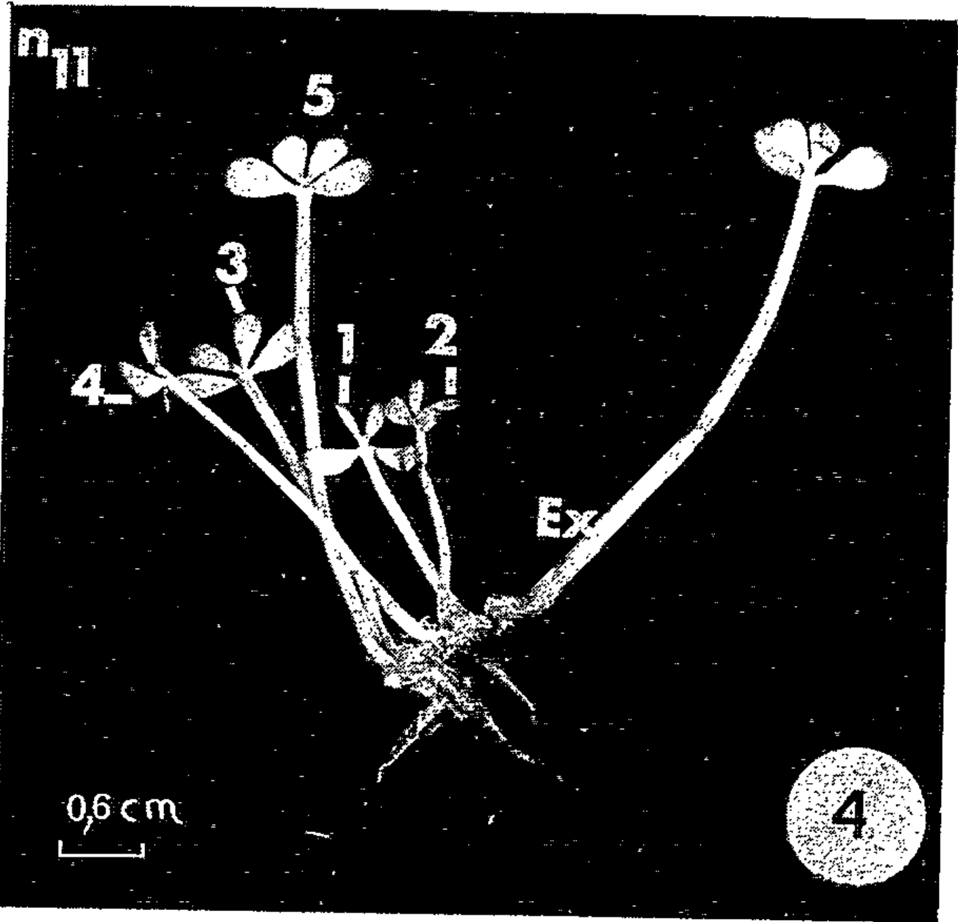
EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1 à 4. — Aspects morphologiques des rameaux issus du fonctionnement des bourgeons latéraux présents aux nœuds n_5(1), n_6(2), n_8(3), et n_{11}(4). Les nombres indiquent l'ordre d'apparition des feuilles. — Ex : explantat.


n5
7
8
6
5
3
Ex
2
1
4
0,6 cm
1


n6
6
5
3
2
4
Ex
1
8
7
0,6 cm
2


n8
1
5
2
3
Ex
4
0,6 cm
3


n11
5
3
1
2
4
Ex
0,6 cm
4

	Type de la feuille insérée au nœud.													
	Spatulée.					Bifide.				Quadrifide.				
Nœuds successifs. n_1 étant le plus âgé et n_{12}, le plus jeune...........	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5		n_6	n_7	n_8		n_9	n_{10}	n_{11}	n_{12}
Pourcentage des nœuds portant un bourgeon........	0	0	0	9	48	48	78	100	100	100	100	100	100	100
Pourcentage des bourgeons qui se développent......	0	0	0	0	26	28	65	70	85	85	90	100	100	100

2. *Du mode de développement des bourgeons latéraux.* — Si le *Marsilea* est une plante dont l'hétérophylie est bien marquée, et présente, de la base à l'apex, des feuilles spatulées, bifides et quadrifides, la question est de savoir comment se comportent du point de vue foliaire les jeunes sporophytes nés du fonctionnement des bourgeons latéraux. Les bourgeons placés au nœud n_5 — que nous appellerons en fonction des résultats obtenus précédemment Bg_1, puisque au niveau de n_4 les quelques bourgeons observés ne se développent pas — donnent un axe qui porte en moyenne six feuilles avant la première quadrifide palmée (*fig.* 1). Les deux ou trois premières sont spatulées, les suivantes sont bifides. Ils évoluent donc en un sporophyte morphologiquement semblable à celui de première génération. Les bourgeons Bg_2 (n_6), toujours placés à la base d'une feuille bifide, ont un mode de développement semblable à celui des bourgeons Bg_1. Ils diffèrent cependant de ces derniers par le nombre plus faible de feuilles juvéniles formées (*fig.* 2). *Les bourgeons latéraux initient donc d'autant plus de feuilles spatulées et bifides qu'ils sont plus âgés.* L'observation du mode de développement des sporophytes issus des bourgeons Bg_3 (n_7), Bg_4(n_8), Bg_5(n_9), Bg_6(n_{10}) confirme cette première conclusion : ils portent d'emblée des feuilles bifides (*fig.* 3), dont le nombre diminue au fur et à mesure que les bourgeons qui les forment sont plus jeunes. Le stade « feuille spatulée » manque. Tous les bourgeons, à partir de Bg_7 et jusqu'au dernier expérimenté, évoluent en un sporophyte qui présente uniquement des feuilles quadrifides palmées (*fig.* 4). En d'autres termes, on peut dire que le *développement hétéroblastique foliaire des rameaux les plus âgés est plus lent* (feuilles spatulées et bifides plus nombreuses) *que celui des bourgeons plus jeunes* qui initient d'emblée des feuilles quadrifides palmées (*fig.* II). La taille et l'aspect morphologique des feuilles à la base desquelles sont insérés les bourgeons latéraux, sont des facteurs qui interviennent dans le développement foliaire des nouveaux sporophytes.

Les bourgeons les plus âgés placés à la base des feuilles les plus petites et aussi les plus simples (à limbe entier ou à deux folioles), ont en effet

un développement plus lent que ceux correspondant à des feuilles quadrifides palmées. En outre, ce développement est d'autant plus lent, pour des feuilles de même forme, que leur pétiole est plus court (*fig.* 1 et 3). Remarquons cependant que l'âge de la feuille intervient plus que sa forme, ce qui est particulièrement net au nœud n_5 (*cf.* tableau).

Quelques rares anomalies peuvent être observées dans la forme des feuilles successives portées par les plants de la deuxième génération. Elles sont caractérisées par la présence d'une feuille d'un type plus « juvénile », intercalée entre deux feuilles morphologiquement plus complexes. Elles sont de plus en plus rares au fur et à mesure que les bourgeons repiqués sont plus jeunes. Elles font totalement défaut chez les plants issus du fonctionnement des bourgeons les plus apicaux. On peut penser que le choc apporté par le repiquage provoque une certaine instabilité qui influe, d'une part, sur le développement ultérieur des bourgeons, et qui est, d'autre part, responsable de l'arrêt précoce du développement et de la croissance des premières feuilles formées. Elles restent de petite taille, même dans le cas de succession foliaire normale, et cela, d'autant plus que le bourgeon dont elles sont issues est plus âgé.

Conclusion. — De ces observations, il ressort qu'un sporophyte très jeune, présentant trois feuilles visibles à l'œil nu, ne porte pas de bourgeons latéraux extra-axillaires. La présence du premier bourgeon latéral est en rapport avec le degré de développement de la plante, matérialisé par celui des feuilles. Les bourgeons les plus âgés évoluent en un sporophyte dont le développement hétéroblastique est semblable à celui de la jeune plante issue de l'embryon : on peut dire qu'ils sont « physiologiquement jeunes ». Inversement, les bourgeons les plus jeunes sont « physiologiquement adultes » : les sporophytes issus de leur fonctionnement portent d'emblée des feuilles quadrifides palmées; le degré de complexité foliaire y est fonction du degré de complexité et de l'âge de la feuille « axillante ». Ces observations préliminaires mettent donc en évidence l'importance du rôle joué par les feuilles, indice de l'âge physiologique de la plante, dans la morphogénèse des rameaux développés à partir des bourgeons insérés à leur base.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) L. Sossountzov, *Ann. Sc. Bot.*, 12e série, 1961, p. 171-397.

(*Laboratoire de Biologie végétale V, Faculté des Sciences*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les réactions de l'appareil stomatique à l'acide α-hydroxy-2-pyridineméthanesulfonique, inhibiteur de la glycolique oxydase.* Note (*) de M. **Igor Mouravieff**, transmise par M. Robert Kühner.

Zelitch et Walker ont constaté que les stomates des feuilles de Tabac traitées par les α-hydroxysulfonates ne s'ouvrent pas à la lumière, même sous tension de gaz carbonique réduite. Les expériences décrites par l'auteur montrent que les différentes espèces sont très inégalement sensibles; en outre, l'addition de l'acide glycolique à l'inhibiteur ne favorise pas l'ouverture des stomates contrairement aux observations de Zelitch et Walker.

Ces dernières années Zelitch et divers chercheurs de l'Université de Connecticut ont constaté que les α-hydroxysulfonates, inhibiteurs compétitifs de la glycolique oxydase empêchent l'ouverture des stomates à la lumière et réduisent ainsi la transpiration [(1), (2)]. En particulier l'acide α-hydroxy-2-pyridineméthanesulfonique (HPMS) s'est montré particulièrement efficace, non seulement dans les conditions de teneur normale en gaz carbonique, mais même en l'absence de celui-ci (3). D'après Zelitch [(4), (5)] les α-hydroxysulfonates provoquent une accumulation d'acide glycolique dans les feuilles à la lumière. Celui-ci n'est donc pas utilisé à la formation des glucides nécessaires à l'élévation du potentiel osmotique des cellules stomatiques [(6), (7)], ni dans un mécanisme de « pompe » avec le concours de l'ATP (3). Le rôle très important de l'acide glycolique dans les mouvements stomatiques se trouve aussi confirmé par l'extrême sensibilité des stomates à la tension du CO_2; on sait en effet que ce gaz est un puissant inhibiteur de la synthèse de l'acide glycolique (8).

Étant donné qu'il n'existe pas à l'heure actuelle d'explication satisfaisante du mécanisme de l'élévation considérable du potentiel osmotique liée à l'ouverture des stomates, et que toute nouvelle hypothèse doit être soigneusement vérifiée, nous avons jugé indispensable de reprendre les expériences de Zelitch et Walker. Les résultats détaillés de nos observations sur plusieurs espèces seront publiés prochainement; nous présentons ici ceux qui paraissent les plus dignes d'intérêt.

Les méthodes suivies sont celles de nos recherches antérieures (9). Les feuilles maintenues préalablement 12 h à l'obscurité en chambre humide ont toujours les stomates fermés. On peut les faire facilement ouvrir par un éclairage de 3 500 lx (lampe dépolie de 75 W avec écran d'eau) ou en les mettant en chambre humide en absence de gaz carbonique. La largeur de l'ostiole est mesurée *in vivo* sur des coupes paradermales épaisses. Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-joints.

Comme on peut le constater les deux plantes ne réagissent pas de la même manière au HPMS. Les résultats obtenus avec *Leucanthemum lacustris* ne sont pas en contradiction avec ceux de Zelitch et Walker sur le Tabac; toutefois nous n'avons pu les obtenir qu'en utilisant des

TABLEAU I.

Largeur de l'ostiole en microns et potentiel osmotique à la plasmolyse limite (O_{pl}) *des stomates de* Leucanthemum lacustris L. *en présence et en absence de HPMS.*

Concentration. HPMS. (g/l).	Avec HPMS. pH.	Obscurité. μ.	Obscurité. O_{pl}.	Lumière. μ.	Lumière. O_{pl}.	Sans HPMS. pH.	Obscurité. μ.	Obscurité. O_{pl}.	Lumière. μ.	Lumière. O_{pl}.
En présence de gaz carbonique.										
2.....	3,4	0	0,4	3	0,6	3,4	0	0,3	8	0,9
3.....	3,4	0	0,32	3	0,6	3,4	0	0,4	9	0,9
3.....	4,8	0	0,38	6	0,8	4,8	1	0,4	14	1,2
En absence de gaz carbonique.										
2.....	3,4	2	0,4	5	0,7	3,4	10	1,2	11	1,0
3.....	3,4	1	0,36	5	0,7	3,4	10	1,1	12	1,1
3.....	4,8	1	0,37	8	0,9	4,8	12	1,1	15	1,2

TABLEAU II.

Largeur de l'ostiole en microns et potentiel osmotique à la plasmolyse limite (O_{pl}) *des stomates de* Veronica beccabunga L. *en présence et en absence de HPMS.*

Concentration HPMS (g/l).	Avec HPMS. pH.	Obscurité μ.	Obscurité O_{pl}.	Lumière. μ.	Lumière. O_{pl}.	Sans HPMS. pH.	Obscurité. μ.	Obscurité. O_{pl}.	Lumière. μ.	Lumière. O_{pl}.
En présence de gaz carbonique.										
2.....	3,4	0	0,8	5	1,2	3,5	0	0,8	5	1,2
4.....	3,4	0	0,8	4	1,1	3,5	0	0,7	5	1,2
4.....	4,8	0	0,9	4	1,2	4,9	0	0,7	5	1,2
En absence de gaz carbonique.										
2.....	3,4	3	1,0	5	1,2	3,5	3,5	0,9	6	1,25
4.....	3,4	3,5	1,0	5	1,2	3,5	3,5	0,9	5	1,2
4.....	4,8	3,5	0,9	4.5	1,0	4,9	4	1,0	6	1,2

doses plus élevées de HPMS. Par contre, même avec des doses élevées, *Veronica beccabunga* s'est montrée insensible à cet inhibiteur.

D'autre part, l'addition d'acide glycolique à la solution de HPMS n'a pas permis l'ouverture des stomates contrairement aux observations de Zelitch et Walker ([3]). Même aux faibles concentrations le mélange s'est montré toxique et a inévitablement provoqué la fermeture des stomates.

(*) Séance du 15 novembre 1965.
(1) I. Zelitch, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 251-260.
(2) I. Zelitch, *Conn. Agr. Exper. Stat.*, Bull. 664, 1963.
(3) I. Zelitch et D. A. Walker, *Plant Physiol.*, 39, 1964, p. 856-862.
(4) I. Zelitch, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1299-1303.
(5) I. Zelitch, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 3077-3081.
(6) E. Jimenez, R. L. Baldwin, N. E. Tolbert et W. A. Wood, *Arch. Biochem. Biophys.*, 98, 1962, p. 172-175.
(7) D. A. Wang et E. R. Waygood, *Plant Physiol.*, 37, 1962, p. 826-832.
(8) O. Warburg et G. Krippahl, *Z. Naturforsch.*, 15 *b*, 1960, p. 197-199.
(9) I. Mouravieff, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 105, 1958, p. 467-475.

Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences,
16, *Quai Claude-Bernard, Lyon (Rhône).*

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Protection exercée par un extrait de levure de bière vis-à-vis de l'action mitoclasique de la colchicine. Étude à l'aide du test* Allium. Note (*) de M. **Guy Deysson** et Mlle **Monique Delage**, présentée par M. Roger Buvat.

Malgré les très nombreuses recherches qui ont été effectuées sur les propriétés mitoclasiques de la colchicine [(1) à (4)], le mécanisme biochimique de cette activité reste encore inconnu et aucune des hypothèses émises jusqu'à présent pour l'expliquer ne peut être considérée comme expérimentalement démontrée.

La mise en évidence de propriétés antagonistes chez certains composés biologiques devrait permettre d'orienter les recherches biochimiques mais si de telles propriétés antagonistes ont été annoncées à plusieurs reprises [(5) à (10)], ces propriétés sont incomplètes ou ont été déduites d'expériences critiquables. Il nous a paru intéressant de reprendre cette étude en cherchant à opposer à la colchicine non pas des produits chimiques définis mais des extraits naturels et nous exposerons ici les résultats que nous avons obtenus en utilisant un extrait de levure de bière. Au préalable, nous préciserons les conditions dans lesquelles nous avons effectué nos expériences et les critères qui nous paraissent indispensables pour conclure à l'existence d'un effet antagoniste.

A. *Conditions expérimentales et critères retenus pour l'interprétation des résultats.* — Les trois règles suivantes ont été observées dans toutes nos expériences : 1° la colchicine et l'antagoniste éventuel ne sont jamais administrés simultanément, pour éviter une inactivation extracellulaire possible de l'alcaloïde; 2° l'intensité de l'action mitoclasique de la colchicine est appréciée essentiellement d'après le rapport entre stathmométaphases et métaphases normales et non pas seulement d'après l'index mitotique ou le nombre total des métaphases comme l'ont fait divers auteurs. Les numérations que nous pratiquons depuis de nombreuses années sur des méristèmes radiculaires soumis aux traitements les plus variés nous ont en effet convaincus de la nécessité de bien distinguer l'action exercée

EXPLICATION DES PLANCHES.

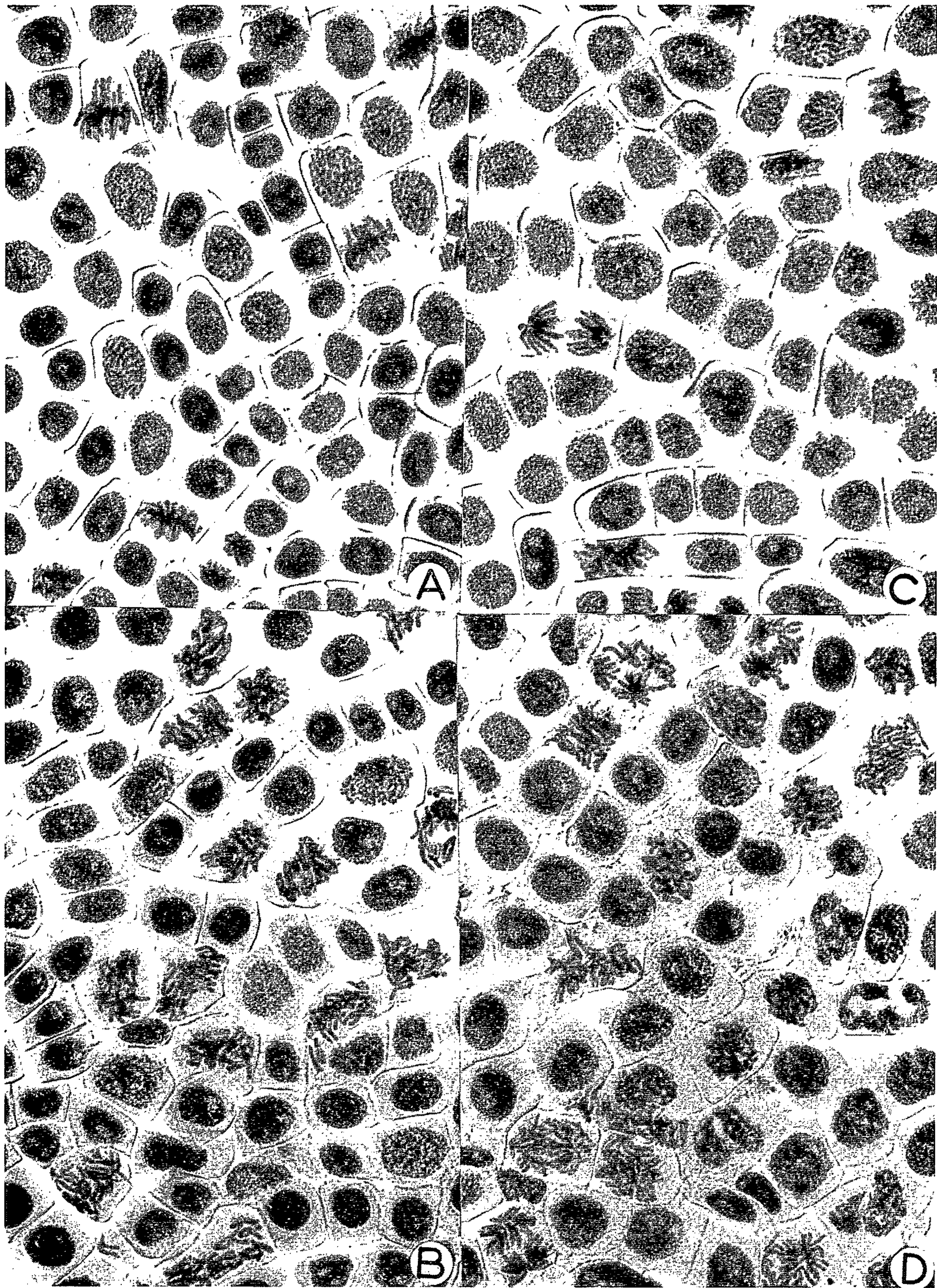
(Coloration à l'orcéine acétique et dissociation sur lame.)

A. Méristème d'une racine ayant séjourné 24 h dans l'extrait de levure au 1/10, 1 h dans une solution de colchicine à 0,015 %, puis 3 h dans l'extrait de levure : aspect normal.

B. Témoin correspondant traité par la colchicine mais non par l'extrait de levure : action mitoclasique totale.

C. Méristème d'une racine ayant séjourné 24 h dans l'extrait de levure au 1/5, 1 h dans une solution de colchicine à 0,015 %, puis 4 h dans l'extrait de levure : aspect normal.

D. Témoin correspondant traité par la colchicine mais non par l'extrait de levure : action mitoclasique encore très prononcée.


A
C
B
D

sur les modalités du déroulement de la mitose des modifications du nombre des cellules entrant en mitose ou de la durée de la mitose ; il est, par exemple, possible qu'un effet mitoclasique sévère s'accompagne d'une diminution du nombre des mitoses et qu'au contraire une accumulation d'images mitotiques se produise sans apparition de mitoses anormales ; 3° la colchicine est administrée dans des conditions telles qu'elle exerce un effet mitoclasique intense mais fugace et l'influence de l'antagoniste éventuel est étudiée en fonction du temps ; il est nécessaire, en effet, de distinguer, par des prélèvements échelonnés, un véritable antagonisme d'un simple retard de l'effet mitoclasique ou d'un retour plus précoce à la normale.

Les conditions expérimentales que nous avons retenues après plusieurs séries d'essais sont les suivantes : traitement de 24 h par l'antagoniste présumé à la plus forte concentration permettant la continuation de l'activité mitotique et, éventuellement, à des concentrations plus faibles ; traitement de 1 h par la colchicine à 0,015 % puis retour sur l'antagoniste présumé. Les racines d'autres bulbes de même origine subissent simultanément des traitements parallèles par la colchicine seule ou par l'antagoniste présumé, seul, le traitement par le second composé étant alors remplacé par un séjour dans le liquide de Knop dilué au demi. Un examen cytologique de contrôle est fait avant et immédiatement après l'action de la colchicine et l'étude de l'influence exercée sur l'apparition et la disparition de l'effet mitoclasique est faite 2, 3, 4 et 24 h après la fin du traitement par la colchicine.

B. *Préparation d'un extrait aqueux de levure de bière.* — Une suspension au dixième de levure officinale dans l'eau distillée est maintenue à l'ébullition pendant 5 mn avec agitation puis refroidie, centrifugée, filtrée sur un double de papier filtre et stérilisée à l'autoclave à 115°C pendant 10 mn. A partir de cette solution mère, des dilutions sont préparées avec du liquide de Knop pour obtenir un titre final correspondant au liquide de Knop dilué au demi. L'extrait de levure employé pur provoque la mort des méristèmes radiculaires en quelques heures avec persistance de mitoses abortives dont la morphologie est assez peu altérée ; dilué au demi, il exerce une mitodépression déjà sensible en 3 h et les mitoses ont pratiquement disparu après 24 h ; à partir de la dilution au tiers, l'activité mitotique est encore sensiblement normale après 48 h.

C. *Influence de l'extrait de levure sur l'action de la colchicine.* — Des expériences ont été faites suivant le protocole expérimental décrit plus haut, en utilisant l'extrait de levure dilué au 1/5 et au 1/10. Chez les racines n'ayant pas subi l'action de l'extrait de levure, les métaphases sont pratiquement toutes des stathmocinèses dans les prélèvements faits 2 h après la fin du traitement par la colchicine ; elles sont encore en forte majorité 1 et 2 h plus tard mais quelques mitoses pluripolaires et même quelques mitoses normales apparaissent ; après 24 h, les mitoses sont toutes rede-

venues normales. Chez les racines ayant subi l'action de l'extrait de levure (dilué soit au 1/5, soit au 1/10) pendant 24 h avant le traitement par la colchicine puis remises sur l'extrait de levure, à la fin du traitement, la protection contre l'action mitoclasique est totale et l'on observe dans tous les prélèvements une activité mitotique normale, sans aucune stathmocinèse ni hémicinèse.

Nous avons étudié l'influence de solutions d'extrait de levure plus diluées. Avec l'extrait dilué au 1/20, une légère protection s'exerce encore; ainsi, 2 h après le traitement par la colchicine, l'action mitoclasique atteint 86 % des métaphases et 52 % des ana-télophases en l'absence d'extrait de levure, tandis qu'elle n'atteint que 41 % des métaphases et 25 % des ana-télophases en présence d'extrait de levure. Les dilutions inférieures n'exercent aucune influence. Nous avons ensuite modifié notre protocole expérimental pour rechercher si l'efficacité de l'extrait de levure est liée plus particulièrement au traitement préalable ou au retour après le traitement par la colchicine. Lorsque les racines sont traitées par l'extrait de levure au 1/5 pendant 24 h avant le traitement par la colchicine puis mises en retour sur liquide de Knop au demi à l'issue de ce traitement, la protection contre l'action mitoclasique de la colchicine est totale. Au contraire, lorsque les racines, en l'absence de tout traitement préalable, sont soumises à l'action de la colchicine puis mises en retour sur extrait de levure au 1/5, on constate que l'action mitoclasique se manifeste avec la même intensité que si le retour était fait sur liquide de Knop dilué au demi. Enfin, nous avons constaté que lorsque l'extrait de levure est administré en même temps que la colchicine, il se montre également incapable de modifier l'intensité de l'action mitoclasique de cette dernière.

En conclusion, un extrait aqueux de levure peut empêcher totalement la colchicine de manifester ses propriétés mitoclasiques sur les cellules méristématiques radiculaires d'*Allium sativum* L. à la condition d'avoir été administré en traitement préalable; lorsque la colchicine a déjà pénétré dans la cellule, l'administration d'extrait de levure ne peut plus empêcher l'action mitoclasique de se manifester.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) O. J. Eigsti et P. Dustin, *Colchicine*, 1 vol. Iowa State College Press édit., Ames, 1955.
(2) J. Molè-Bajer, *Chromosoma*, 9, 1958, p. 332.
(3) H. Sauaia et D. Mazia, *Path. et Biol.*, 9, 1961, p. 473.
(4) E. W. Taylor, *J. Cell. Biol.*, 25, 1965, p. 145.
(5) H. Lettré, *Angew. Chem.*, 63, 1951, p. 421.
(6) H. H. Benitez, M. R. Murray et E. Chargaff, *Ann. New York Acad. Sc.*, 58, 1954, p. 1288.
(7) I. Hirono, *Nagoya J. med. Sc.*, 21, 1958, p. 280.
(8) J. M. Morrison et G. B. Wilson, *Science*, 127, 1958, p. 1389.
(9) G. Deysson, *Chemother.*, 2, 1961, p. 138.
(10) G. Cristofolini et L. Galzigna, *Accad. Naz. dei Lincei, Rend. Cl. Sc. fis. mat. nat.*, 32, 1962, p. 729.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

PARASITOLOGIE. — *Mélanisation des larves* I *d'*Helomyia lateralis (*Meigen*) (Diptera Phasiinæ) *dans leur hôte naturel* Graphosoma italicum (*Müller*) (Hemiptera Heteroptera) [1]. Note (*) de M. **Claude Dupuis**, présentée par M. Jean Roche.

Les larves I du Diptère polyphage *Helomyia lateralis* pénétrant dans l'hôte naturel *Graphosoma italicum* y subissent à 100 % une mélanisation précoce. Ce cas de différences adaptatives extrêmes entre femelles et larves chez un parasite protélien est à rapprocher de celui — encore peu connu — de certains autres *Phasiinæ* dont une partie des larves I se trouve régulièrement mélanisée dans l'Hémiptère-hôte.

La larve parasite du Diptère polyphage *Helomyia lateralis* (Meigen) naît d'un œuf pédonculé, insinué par la femelle dans un repli du tégument (chambre sous-pronotale, etc.) d'un Hémiptère Hétéroptère adulte, au contact d'une membrane peu sclérifiée [2]. A l'éclosion, elle pénètre dans la punaise en perforant cette membrane, ce qui, chez la plupart des hôtes, aboutit à l'installation de larves vivantes pour 74 % des œufs éclos [3].

Chez *Graphosoma italicum* (Müller), au contraire, et bien que cet hôte porte beaucoup plus d'œufs d'*Helomyia* que les autres, les larves vivantes du parasite ne s'observent que très exceptionnellement [4]. Depuis sa découverte [5], ce fait a été expliqué par le même pourcentage considérable d'échecs à l'éclosion que chez les *Ectophasiini* lorsqu'ils attaquent cet Hémiptère [3].

L'étude de matériaux nouveaux confirme l'absence de larves vivantes chez *G. italicum* mais conduit à une révision significative de son interprétation.

Sur 152 *G. italicum* en activité génitale, récoltés du 4 août au 9 septembre 1965, en quatre stations du Domaine Universitaire de Richelieu (Indre-et-Loire), 83 individus portaient un total de 128 œufs d'*Helomyia* (1 à 8 par hôte) se répartissant ainsi :

— 2 non éclos (1 stérile, 1 embryonné);

— 7 correspondant à des larves mortes à l'éclosion appendues à l'œuf;

— 16 éclos ne correspondant pas à des larves dans l'hôte (? échec à la pénétration);

— 103 éclos correspondant à autant de larves mortes dans l'hôte.

Il n'y avait bien, par conséquent, aucune larve vivante dans l'hôte, mais ceci résulte de l'échec à 100 % des larves I *dans l'hôte* et non point à l'éclosion, le taux des pénétrations réussies (81 % : 103 larves pour 126 œufs éclos) étant du même ordre que chez les *Ectophasiini* dans les circonstances habituelles.

Les 103 larves mortes étaient toutes mélanisées au stade I et plus ou moins momifiées [shrivelled *sensu* Salt [6]]; une capsule hémocytaire manifeste entourait plusieurs d'entre elles. Elles ont été trouvées dans le méso-

et parfois le prothorax des hôtes, emprisonnées parmi les faisceaux musculaires, eux-mêmes fréquemment mélanisés au contact des larves. La nécessité de recourir à des dissections dans le milieu éclaircissant et réhydratant de Berlese indique que l'hypothèse précédente de 75 % d'échecs à l'éclosion ([3]) reposait, avant tout, sur des dissections sommaires, se bornant à la recherche de larves vivantes.

Quarante-deux des larves mortes représentaient des parasites *solitaires* de leur hôte; malgré sa fréquence, le parasitisme simultané, qui n'entraîne d'ailleurs que rarement, chez les *Phasiinæ*, l'élimination de la totalité des concurrents, n'a donc joué aucun rôle dans les mélanisations constatées.

De l'examen des larves, montées *in toto* dans le milieu de Berlese, on retiendra les résultats qui suivent.

Toutes possèdent l'armature bucco-pharyngienne encore incomplètement sclérifiée du stade I néonate et seule une minorité porte déjà les épines péristigmatiques prorses qui apparaissent après l'éclosion ([3]). Ces critères morphologiques permettent d'affirmer — ici comme ailleurs ([7]), mais sur une base plus objective — l'intervention précoce des facteurs de mélanisation.

Les dépôts mélaniques sont diffus, granulaires ou compacts; ils affectent presque toujours l'orifice buccal et quelques-unes au moins des ceintures segmentaires de spinules rétrorses, très souvent l'orifice anal, plus rarement les stigmates postérieurs. Ils peuvent s'étendre davantage et confluer selon des modalités si variables qu'on essayerait en vain d'ordonner la totalité du matériel en une série unique de mélanisation croissante.

Nombre de larves pourraient, néanmoins, se placer dans une série : bouchon buccal + ceintures segmentaires peu ou pas marquées + petite plaque anale → capuchon bucco-céphalique + ceintures fortement soulignées + large plaque anostigmatique → « cigare » très noir aux extrémités et confusément zoné au milieu → cigare mélanique homogène, épais, à briser pour authentifier la présence de la larve.

Cette gamme, remarquable par son étendue, impose à l'esprit, bien mieux que les cas expérimentaux de Salt ([6]), la possibilité que les degrés de mélanisation représentent les étapes d'un processus continu dont les capsules hémocytaires marqueraient la phase initiale.

On notera encore l'intérêt du cas d'*Helomyia* considéré sous le rapport des adaptations parasitaires.

La larve I néonate d'*H. lateralis* semble tout aussi adaptée à pénétrer dans *G. italicum* que la femelle à pondre sur cet hôte, mais la larve I post-éclosante est incapable de s'y développer. Ce choix d'un hôte très réactif aux larves, par la femelle de cette espèce (ou de sa population de Richelieu, ou de sa génération d'été, si, par hypothèse, les faits ne valaient que localement ou pour un moment défini du cycle de l'hôte) offre *un exemple fort net de différences adaptatives entre les divers stades ontogénétiques et physiologiques d'un parasite protélien.* En raison de son caractère à 100 %

léthal, il constitue un *cas limite*, qui ne pouvait, et pour cause, s'observer que chez un parasite polyphage.

Il ne s'agit cependant pas d'un *cas isolé* car d'autres *Phasiinæ* [3], subissent dans leurs hôtes naturels une mélanisation qui frappe de manière régulière une proportion plus ou moins élevée des larves I.

Tel est le cas, notamment, des larves d'*Ectophasia* chez les *Eurygaster*, entrevu en U. R. S. S. par Sazonova [8], méconnu puis minimisé par Viktorov [9], mais précisé en France [3] par *l'identification des larves en préparations*.

L'analyse correcte de ces *intermédiaires* encore peu connus entre la situation normale et celle étudiée dans le couple *Helomyia/Graphosoma* pourrait contribuer utilement à l'explication — actuellement hors de portée — de la genèse évolutive de cette dernière.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) *Contributions à l'étude des* Phasiinæ *cimicophages*, XXXI.

(2) C. Dupuis, *Ann. Parasit. hum. et comp.*, 24, 1949, p. 514.

(3) Pour tout ce qui concerne la biologie des *Phasiinæ*, voir C. Dupuis, *Mém. Muséum nat. Hist. nat.*, nouv. série, *Zool.*, 26, 1963, p. 1-461 (notamment pour *Helomyia*, p. 107-108 : hôtes; p. 233-234 : position des œufs sur l'hôte; p. 245 : larve à l'éclosion; p. 262 : échecs présumés à l'éclosion; pour les autres *Phasiinæ*, p. 257 : échecs à l'éclosion; p. 286-287 et 318-320 : mélanisation des larves dans l'hôte; p. 366 : parasitisme simultané).

(4) Une seule exception personnelle (larve au stade III, Richelieu, 30 août 1950), sur 237 couples *H. lateralis/G. italicum* examinés depuis 1949, s'ajoute à un élevage rapporté par K. V. Kamenkova (*Entom. Obozrenié*, 35, 1956, p. 329).

(5) C. Dupuis, *Feuille des Naturalistes, Bull. Nat. Par.*, nouv. série, 6, 1951, p. 47.

(6) G. Salt, *Parasitology*, 53, 1963, p. 527-642.

(7) R. van den Bosch, *J. Ins. Pathol.*, 6, 1964, p. 361.

(8) G. V. Sazonova, *Vriednaia Tsherepashka*, 4, 1960, p. 41.

(9) G. A. Viktorov, *Dokl. Ak. Nauk S. S. S. R.*, 159, 1964, p. 230-232; *Zool. Zhurnal*, 43, 1964, p. 1329.

(*Laboratoire de Zoologie Muséum National d'Histoire Naturelle, 57, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

PARASITOLOGIE. — *Transmission d'*Angiostrongylus vasorum (*Baillet*, 1866) *aux Canidés sauvages*. Note (*) de M. **Jean Guilhon** (1), présentée par M. Clément Bressou.

Deux renards et un chacal infestés expérimentalement avec des larves L_3 d'*Angiostrongylus vasorum* ont émis dans leurs fèces des larves L_1 respectivement 43, 66 et 64 jours après leur contamination.

La connaissance récente d'une part du cycle évolutif d'*Angiostrongylus vasorum* qui s'effectue grâce à au moins deux Mollusques gastéropodes terrestres de la famille des Arionidés (*Arion rufus*, *Arion ater*) et d'autre part la distribution géographique de l'angiostrongylose canine, classiquement limitée au Sud-Ouest de la France, nous ont suggéré l'hypothèse de l'existence d'un réservoir probable d'*Angiostrongylus vasorum* vivant à l'état sauvage dans le massif forestier pyrénéen ainsi que dans les régions sylvestres d'Aquitaine.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons tenté d'infester artificiellement deux renards et un chacal vivant en captivité, avec des larves L_3 obtenues au laboratoire par contamination préalable de limaces avec des larves L_1 recueillies dans les fèces de chiens, eux-mêmes antérieurement infestés artificiellement et gardés comme donneurs de souche d'*Angiostrongylus vasorum*.

L'infestation des deux renards indemnes de parasites préalablement mis à jeun, durant 24 h, a été effectuée respectivement les 6 avril et 3 mai 1965. Chaque sujet a reçu dans des boulettes de viande cinq limaces (*Arion rufus*) sectionnées en tranches minces, contenant environ 30 larves L_3 de 60 jours. Les fèces furent examinées avant la contamination et aussi souvent que possible 30 jours après les repas infestants.

Le renard parasité le 6 avril 1965 commençait à éliminer des larves vivantes, dans ses fèces, le 19 mai 1965 : c'est-à-dire le 43e jour après le repas infestant. L'expulsion des larves s'est effectuée assez régulièrement jusqu'au 13 août. Si la plupart d'entre elles étaient actives il a été constaté que d'autres, en faible proportion, étaient mortes.

Un deuxième renard de sexe femelle ingéra le 3 juillet 1965 dans les mêmes conditions que le précédent cinq limaces (*Arion rufus*) renfermant environ 20 à 30 larves L_3, de 60 jours, d'*Angiostrongylus vasorum*. Les premières larves L_1 très mobiles, normalement constituées, mais en petite quantité (120 à 140 par gramme) sont apparues le 9 août dans les fèces, c'est-à-dire 66 jours après l'infestation.

Dans une troisième expérience, effectuée dans les mêmes conditions que les deux premières, un chacal a reçu un repas infestant le 2 mars 1965. Les premières larves très mobiles apparurent dans les fèces le 5 mai 1965, c'est-à-dire le 64e jour après l'infestation. Des examens coproscopiques

effectués régulièrement jusqu'au 31 mai ont permis de constater des émissions variant entre 20 et 180 larves vivantes ou mortes. Un dernier prélèvement effectué le 13 août a révélé 880 larves vivantes par gramme de fèces.

Les trois essais d'infestation expérimentale de Canidés sauvages que nous avons tentés avec des larves L_1 d'*Angiostrongylus vasorum*, provenant d'un chien lui-même contaminé expérimentalement, ont réussi et les larves L_1 sont apparues, respectivement, dans les fèces 43 et 66 jours après l'infestation chez les renards et 64 jours chez le chacal. Ces faits apportent la démonstration qu'*Angiostrongylus vasorum* peut se développer, atteindre la maturité sexuelle dans l'organisme du renard et du chacal et émettre des larves L_1 observables dans les fèces de Canidés sauvages.

Ces derniers par le relai des limaces, hôtes intermédiaires, pourront occasionnellement contaminer plus spécialement des chiens de chasse, qui à leur tour créeront éventuellement des foyers d'angiostrongylose dans de petites collectivités canines ou dans des chenils d'élevage ou de sport.

La possibilité de développement d'*Angiostrongylus vasorum* dans l'organisme du chacal laisse entendre que son aire de dispersion est sans doute beaucoup plus étendue qu'on ne le suppose non seulement en France, mais aussi dans diverses régions du monde à climat doux et humide.

En conclusion l'hypothèse de l'existence d'un réservoir d'*Angiostrongylus vasorum* vivant à l'état sauvage en Aquitaine et ailleurs reçoit un commencement de preuve par la réussite de sa transmission expérimentale à au moins deux Canidés sauvages : le Renard et le Chacal.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) Avec le concours technique de M. Alain de Gaalon.

(2) J. Guilhon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2252.

(3) J. Cuille et E. Darraspen, *Revue générale de Médecine vétérinaire*, 39, 1930, p. 625-639, 694-710 et 753-765.

(Laboratoire de Parasitologie de l'École Nationale Vétérinaire, Alfort, Val de Marne.)

CYTOLOGIE. — *Évolution du chondriome dans les cellules dites « phagocytaires » de* Parascaris equorum. Note (*) de Mlle **Josseline Valentin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude du chondriome revêt un intérêt tout particulier chez les Nématodes intestinaux car ces Vers parasites ont un métabolisme anaérobie et leurs tissus sont dépourvus de cytochrome, cytochrome-oxydase et de la plupart des enzymes du cycle de Krebs [(1), (2)].

Dans cette Note nous préciserons l'infrastructure et l'évolution des mitochondries des cellules dites « phagocytaires » ou pseudocœlomocytes de *Parascaris equorum.*

On sait (3) que le cytoplasme de ces cellules géantes est divisé en deux parties distinctes, l'une intracapsulaire renfermant le noyau, l'autre extracapsulaire d'où se détachent de longs prolongements ramifiés garnis de sphérules ou perles cytoplasmiques. De nombreuses fibrilles enchevêtrées délimitent la « *capsule* ».

Explication des Planches.

Légendes des abréviations : *c. d.*, corps denses; *c. r.*, crêtes mitochondriales; *I.*, inclusions granuleuses; *L.*, globules lipidiques; *m.*, matrice; *m. c.*, membrane cytoplasmique externe; *m. e.*, membrane externe mitochondriale; *p. m.* ou *p.*, pseudo-matrice; *v.*, vacuole.

Planche I.

Fig. 1. — Deux mitochondries intra-capsulaires (0,8 μ de diamètre), accolées à des globules lipidiques.

Fig. 2. — Mitochondries intra-capsulaires, avec quelques crêtes.

Fig. 3. — Mitochondrie intra-capsulaire déjà hypertrophiée (longueur : 2 μ), contenant plusieurs enclaves granuleuses dont l'une est incomplètement incorporée dans la matrice mitochondriale (enclave supérieure droite).

Planche II.

Fig. 4. — Mitochondrie intra-capsulaire hypertrophiée (longueur : 3,9 μ), à très nombreuses crêtes parallèles.

Fig. 5. — Mitochondrie intra-capsulaire à crêtes concentriques.

Fig. 6. — Mitochondrie intra-capsulaire à crêtes concentriques renfermant de nombreux corps denses d'aspect varié.

Fig. 7. — Mitochondrie intra-capsulaire (longueur : 2 μ) creusée de nombreuses vacuoles entourées d'un seul feuillet (espace inter-cristae ou pseudomatrice).

Planche III.

Fig. 8. — Mitochondries extra-capsulaires dont l'une est très hypertrophiée. Elles sont situées dans une perle cytoplasmique.

Fig. 9. — Deux mitochondries extra-capsulaires, l'une à matrice dense à nombreuses vacuoles, l'autre à matrice plus ou moins vidée, contenant le même type de vacuoles (mitochondrie fantôme).

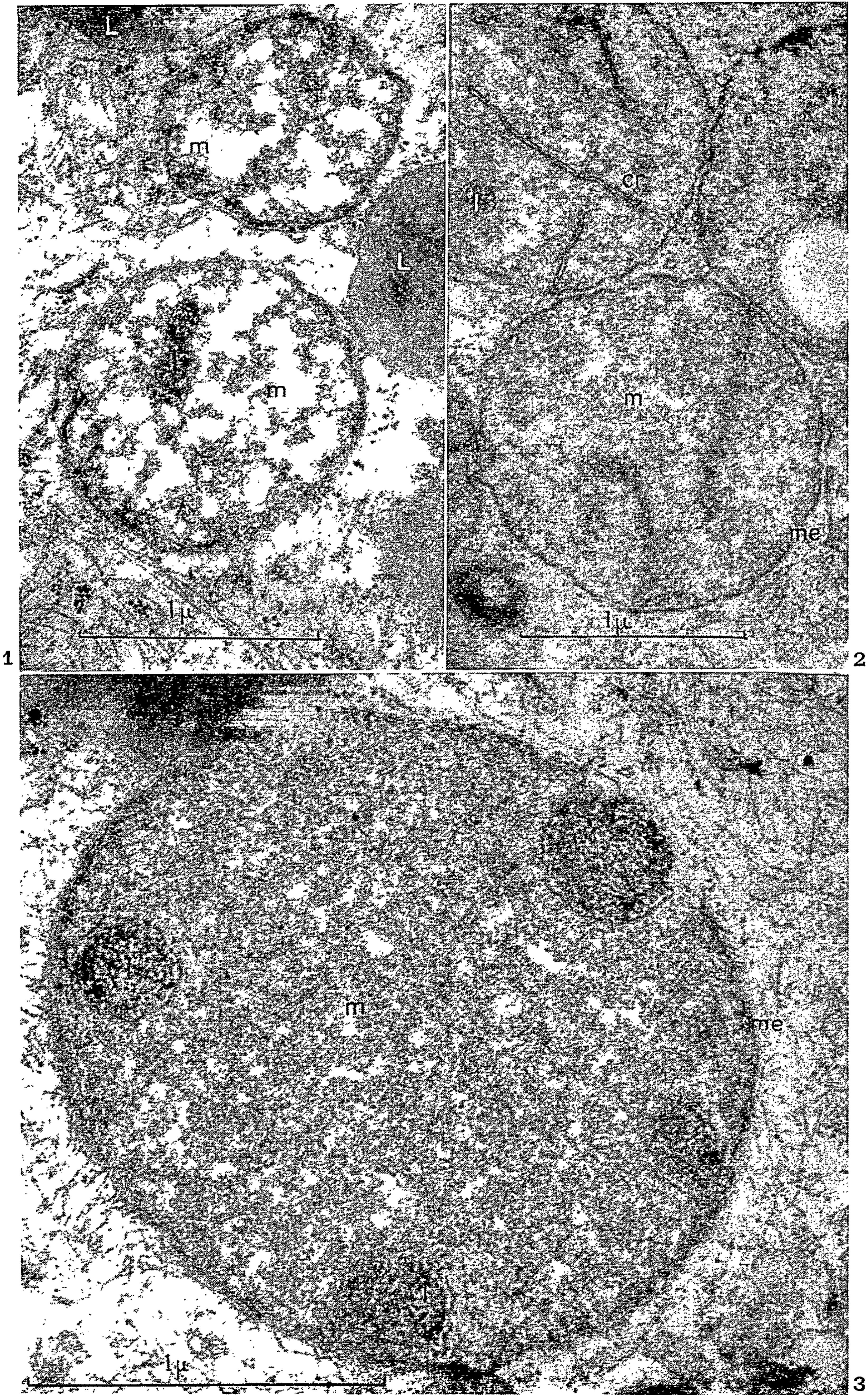
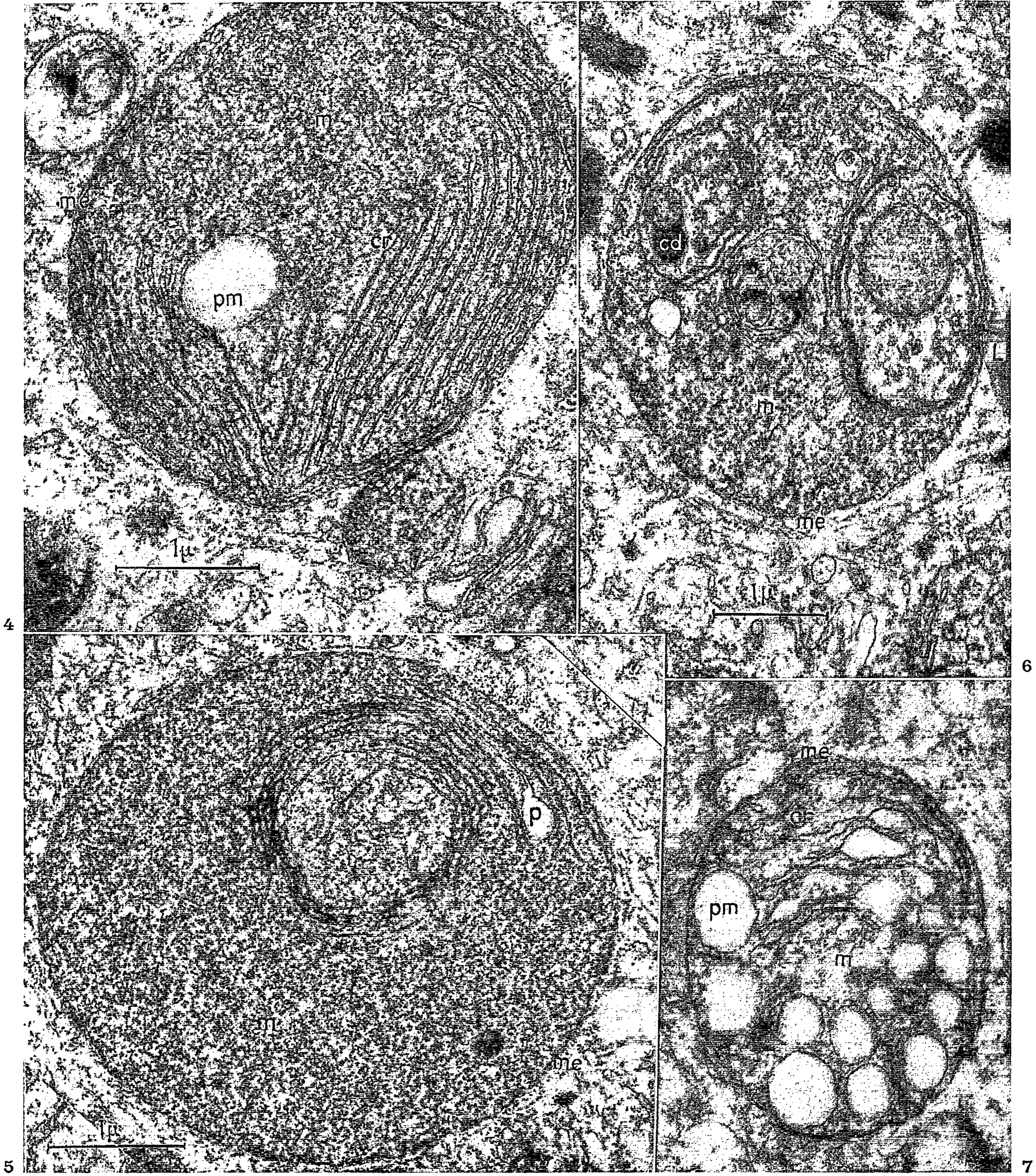
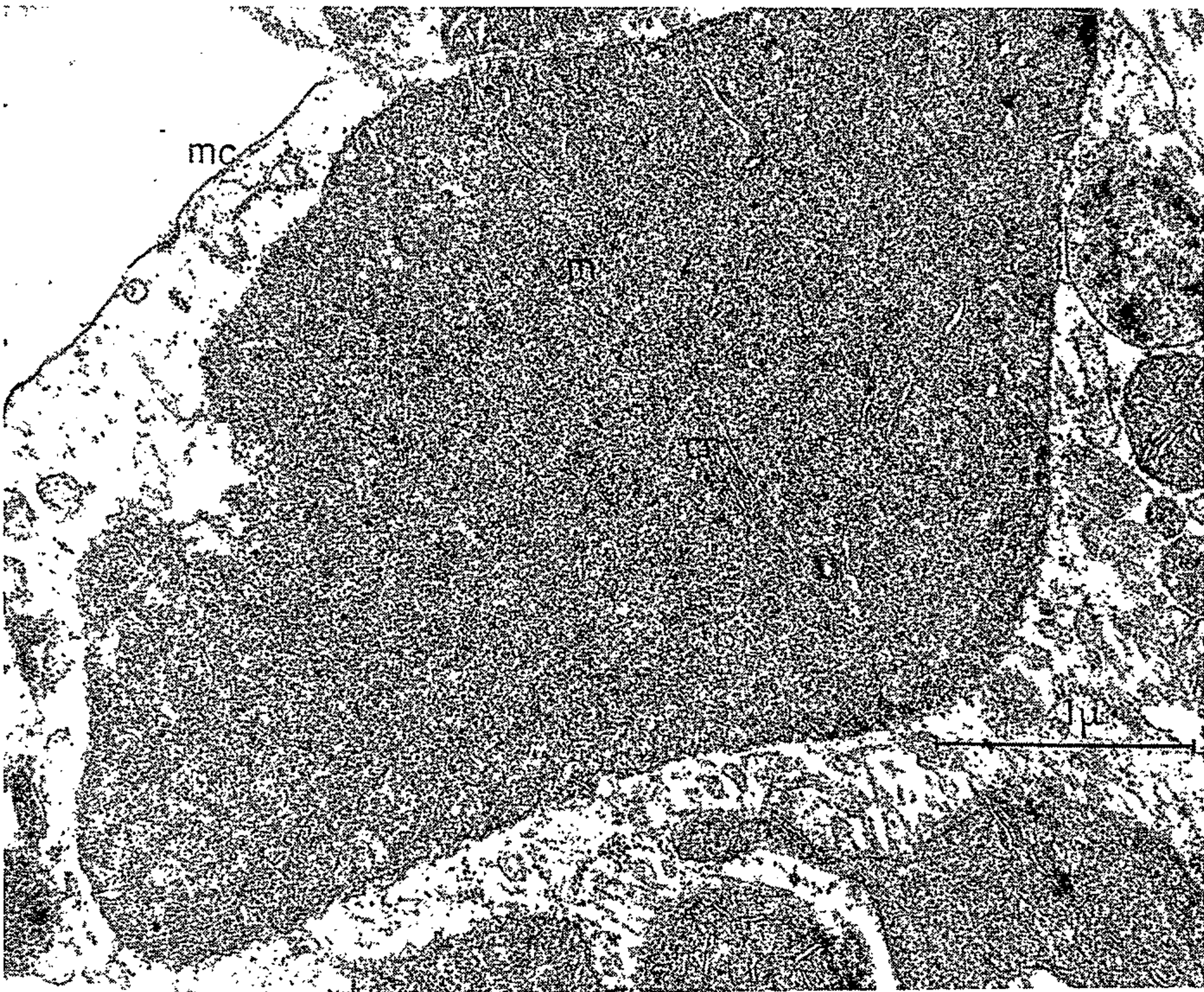

L
m
L
m
1μ
1
cr
m
me
1μ
2
m
me
1μ
3

PLANCHE II.





8



9

Dans toute la cellule, le chondriome est d'une abondance exceptionnelle; certaines mitochondries, de petite taille, conservent une structure banale; d'autres subissent une évolution des plus singulières; elles deviennent géantes, se chargent d'enclaves diverses (sécrétion?) et d'une façon concomitante bouleversent leur infrastructure, les crêtes se disposant tout d'abord en couches concentriques puis régressant tandis que la matrice devient très dense. Au terme de cette évolution, irréversible semble-t-il, les mitochondries ou bien se fragmentent, ou bien se vident de leur contenu. Leurs transformations ne se font pas d'une façon anarchique mais progressent du centre vers la périphérie de la cellule. Selon le niveau de la coupe, les stades mitochondriaux diffèrent donc les uns des autres.

1. *Mitochondries intracapsulaires.* — Dans le cytoplasme intracapsulaire proche du noyau, les mitochondries sont petites (0,4 à 0,8 μ), sphériques ou ovoïdes et souvent, accolées aux globules lipidiques. Leur membrane externe, bien visible, parfois s'invagine et au fond de l'infundibulum ainsi créé se voit une vésicule claire (rejet ou absorption de substance?). La matrice, peu dense, est pratiquement dépourvue de crêtes ou de tubules et sa trame très lâche, réticulée, délimite des lacunes. Plus loin du noyau, certaines mitochondries dont la taille peut atteindre 3 μ, contiennent dans leur matrice des inclusions opaques de forme variée (*fig.* 1 et 2). Celles-ci, généralement granuleuses et limitées par une double membrane sont parfois simplement enchâssées dans la mitochondrie qu'elles dépriment mais dont elles restent séparées par la double enveloppe (*fig.* 3). Il se pourrait qu'elles représentent des particules cytoplasmiques capturées.

A proximité du réseau fibrillaire, les mitochondries déjà pour la plupart fortement hypertrophiées possèdent de nombreuses crêtes indépendantes semble-t-il de la membrane externe. Les crêtes dont le contour est très sinueux, ou bien sont parallèles entre elles à la façon des lamelles stromatiques d'un plaste, ou bien s'ordonnent en couches concentriques autour d'un territoire matriciel privilégié (*fig.* 4 et 5).

Dans ce territoire s'observent très souvent des corps denses granuleux ou non, souvent de grande taille et fréquemment sphériques (*fig.* 6). Leur présence pourrait traduire une fonction sécrétrice de la mitochondrie. Les crêtes elles-mêmes présentent par place des dilatations et il arrive que la pseudo-matrice soit très développée, creusant en quelque sorte la mitochondrie de grosses vacuoles (*fig.* 7).

La matrice mitochondriale conserve son aspect lacunaire mais le plus souvent elle est dense et contient un nombre considérable de petites vésicules oblongues. Il est possible que ces vésicules en se fusionnant soient à l'origine de nouvelles crêtes ([4]).

2. *Mitochondries extra-capsulaires.* — Au sein du cytoplasme extracapsulaire coexistent, mêlées les unes aux autres, deux sortes de mito-

chondries; les unes de petite taille ($\approx 1\,\mu$), les autres géantes ($5\text{-}7\,\mu$ de long).

Les petites mitochondries, contrairement à celles qui jouxtent le noyau, ont une matrice dense. Leur structure est généralement banale, mais certaines, contiguës à de grosses mitochondries, contiennent une ou plusieurs crêtes concentriques isolant une portion de matrice renfermant des crêtes transversales.

Les macro-mitochondries abondent au point de prendre contact les unes avec les autres; parfois elles fusionnent entre elles. Elles sont sphériques ou ovoïdes, parfois lobées ou ramifiées.

L'absence de crêtes et la forte opacité de leur matrice les caractérisent (*fig.* 8). Entre les grosses mitochondries à crêtes et les mitochondries qui en sont dépourvues existent cependant tous les intermédiaires, le passage d'une forme à l'autre s'accompagnant ou non de la disparition des gros grains de sécrétion (*fig.* 9).

Sans pouvoir être affirmatif, nous avons l'impression qu'une fois hypertrophiées, les mitochondries se vident de leur contenu puis dégénèrent. Nous observons en effet que certaines d'entre elles sont réduites à l'état de fantômes (*fig.* 9).

La description précédente laisse supposer que les mitochondries péri-nucléaires, après de nombreux remaniements de leur infrastructure sont à l'origine des mitochondries géantes appelées à dégénérer. Rien ne permet cependant de l'affirmer. Et il se pourrait que les petites mitochondries à matrice dense dispersées dans tout le cytoplasme représentent la souche à la fois des mitochondries péri-nucléaires et des macro-mitochondries. L'hypertrophie des mitochondries et la concentration ou l'élaboration dans leur matrice de grosses enclaves est un phénomène déjà décrit mais à un degré moindre dans d'autres tissus animaux [(5), (6), (7)].

Dans le cas de la cellule phagocytaire, cette intense activité du chondriome reste d'interprétation délicate car nous ignorons actuellement la physiologie de cette cellule. Des recherches histochimiques et biochimiques actuellement en cours nous permettront peut-être d'établir une relation entre les structures et les fonctions de ces mitochondries.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) E. Bueding et B. Charms, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 615.
(2) I. Seidman et N. Entner, *J. Biol. Chem.*, 236, n° 3, 1961, p. 915.
(3) R. Hurlaux, *Ann. Sc. Nat. Zool. and Biol. An.*, 11e série, 9, fasc. 2, 1947, p. 155.
(4) D. von Wettstein, *Brookhaven Symposia in Biol.*, n° 11, 1958, p. 138.
(5) I. R. Hagadorn, *Neurosecretory*, éd. by Heller et Clark, 1961, p. 313.
(6) J. Beaulaton, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 167.
(7) P. Favard et N. Carasso, *Arch. Anat. Micr. Morphol. exp.*, 47, 1958, p. 211.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C.N.R.S. et Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action du propionate de testostérone sur les canaux de Müller de l'embryon de Caille* (Coturnix coturnix japonica). Note (*) de Mme **Yvonne Lutz-Ostertag**, présentée par M. Étienne Wolff.

Le propionate de testostérone a une action principalement féminisante sur les canaux de Müller de l'embryon de Caille. Chez le mâle, on assiste à un maintien de ces organes qui subsistent sous forme de vestiges plus ou moins importants pouvant, dans certains cas, ressembler à ceux d'une femelle. Chez les femelles génétiques, il semble qu'il y ait un seuil d'action : avec des doses allant jusqu'à 0,300 mg par embryon on obtient, d'une part des femelles à canal droit plus long que normalement, d'autre part des individus à canaux plus ou moins régressés; au-delà de cette dose cet effet masculinisant ne se produit pas.

D'une manière générale le propionate de testostérone a une action masculinisante sur les canaux de Müller de l'embryon d'Oiseau. Cependant, Ét. Wolff, Strudel et Ém. Wolff (1) signalèrent qu'une action féminisante de cette substance sur les embryons mâles n'est pas complètement exclue; au cours de leurs expériences sur l'embryon de Poulet mâle ces auteurs ont observé quelques résidus müllériens. De leur côté Stoll et Maraud (2) confirment ce résultat; dans 4 cas sur 41 ils observent la persistance de très minces et courts segments céphaliques de ces organes. Par contre, l'action sur les embryons femelles est masculinisante et se traduit par une réduction ou une agénésie plus ou moins marquée de ces canaux. Des injections de cette même hormone n'ont aucun effet sur les canaux de Müller des embryons de Canard Pékin [Burwell (3)] et de Dindon [Jaap, Ingram et Godfrey (4)].

Chez les Reptiles, pour ne considérer que les Sauropsidés, l'administration du propionate de testostérone peut provoquer l'hypertrophie des canaux de Müller : Forbes (5), Godet (6), Combescot (7), Vivien et Stefan (8), Stefan (9), Risley (10) ou n'avoir pas d'effet, Dufaure [(11), (12)].

Nous avons de notre côté étudié l'action du propionate de testostérone sur les canaux de Müller de l'embryon de Caille (*Coturnix coturnix japonica*). Nous avons d'abord utilisé le pérandrone Ciba. Les doses varient entre 0,100 et 2,50 mg par embryon. La mortalité embryonnaire est déjà très forte pour des doses de 0,375 à 1,250 mg; aucun embryon n'a survécu à des doses plus élevées.

Seulement 70 embryons mâles et 61 embryons femelles ont survécu jusqu'au moment de l'autopsie, faite entre le 13e jour et demi et le 14e jour de l'incubation.

Action sur les embryons mâles. — Les 70 embryons génétiquement mâles peuvent se répartir de la façon suivante :

— deux embryons normaux (obtenus avec les doses les plus faibles);

— sept embryons possèdent de chaque côté un nodule müllérien de petite taille (cette anomalie peut se trouver spontanément chez certains embryons non traités servant de témoins);

— dans 12 cas il y a eu régression à la fois caudo-céphalique et céphalo-caudale et les vestiges müllériens subsistent sous forme de vésicules plus ou moins longues et renflées, prolongées par un mince filet (méso) pouvant, dans la majorité des cas, rejoindre le cloaque;

— dans 34 cas il y a eu une régression partielle caudo-céphalique. La moitié antérieure du canal subsiste; cette partie est plus longue que le mésonéphros et son méso rejoint le cloaque dans tous les cas. Dans trois de ces cas on observe une légère prolifération de l'épithélium interne du canal, plus faible que celle observée lors des injections de stilboestrol. [Y. Lutz-Ostertag ([13])];

— enfin dans 15 cas les canaux de Müller sont sensiblement analogues à ceux d'une femelle. Le canal gauche est présent sur toute sa longueur, mais seulement un embryon présente un léger renflement postérieur. La longueur du canal droit est variable. Il n'y a pas de régression caudo-céphalique et les canaux ont un diamètre uniforme jusqu'au cloaque. La régression céphalo-caudale, par contre, est plus ou moins importante suivant les cas.

Tableau comparatif des effets des diverses doses de propionate de testostérone (pérandrone Ciba et propionate de testostérone dissout dans l'huile d'olive) sur les canaux de Müller de l'embryon de caille.

Doses (en mg par embryon).	Normaux.	Atrophie plus poussée des C. M.	Maintien de vestiges ± importants des C. M.	Normaux.	C. M. droit plus long que normalement.	C. M. ± régressés.
0,1-0,3	8	40	74	1	72	82
0,3-0,5	0	3	24	0	30	0
0,5-1,250	0	26	33	0	23	0
1,250-2,500	+	+	+	+	+	+
TOTAL	8	69	131	1	125	82

C. M., canaux de Müller; +, tous les embryons sont morts.

Le testicule gauche de presque tous les embryons possédant des vestiges ou des canaux de Müller entiers, est coiffé d'un cortex plus ou moins important et visible macroscopiquement.

Action sur les embryons femelles. — Le pérandrone Ciba injecté à des embryons de Caille femelles peut avoir deux modes d'action. Nous obtenons, d'une part des embryons à canal de Müller droit plus long que normalement, d'autre part une régression caudo-céphalique soit du canal droit, soit du gauche, soit même des deux (cette régression est analogue aux 34 cas obtenus chez les embryons mâles).

Les embryons se répartissent de la façon suivante :

— une femelle normale (avec la dose la plus faible);

— 5 cas où le canal de Müller droit correspond au tiers de la longueur du canal gauche;

— 16 cas où le canal droit a une longueur égale à la moitié du canal gauche;

— dans 17 cas, le canal droit n'a subi qu'une faible régression céphalo-caudale et sa longueur atteint les trois quarts de celle du gauche;

— dans 6 cas le canal droit a la même longueur que le canal gauche et peut même présenter une petite glande coquillière.

— les 16 derniers cas correspondent à des effets masculinisants du pérandrone. Chez neuf embryons la réduction caudo-céphalique affecte les deux canaux, chez sept embryons c'est soit le droit, soit le gauche qui a subi une involution.

Lors de ces expériences nous avons enregistré une très grande mortalité (131 embryons survivants sur 590 injectés). Nous avons alors refait ces expériences avec du propionate de testostérone cristallisé dissout dans de l'huile d'olive pure, neutre et stérile. La mortalité fut tout aussi élevée que dans le cas du pérandrone (285 embryons survivants sur 844 injectés), mais les résultats enregistrés confirment à tous points de vue les observations précédentes : si sur 138 embryons mâles nous notons 6 embryons normaux, les 132 autres possèdent des résidus plus ou moins importants de canaux de Müller; sur 147 embryons femelles, 81 présentent un canal de Müller droit plus long que normalement pouvant presque atteindre la longueur du canal gauche et 66 autres ont des canaux de Müller présentant une réduction caudo-céphalique droite ou gauche plus ou moins importante. Dans plusieurs cas les canaux de Wolff sont fortement hypertrophiés.

Enfin des injections faites avec le solvant stérile employé dans le pérandrone ou encore avec de l'huile d'olive, nous permettent d'admettre que la mortalité élevée est due à notre intervention.

Conclusion. — De ces expériences il ressort que le propionate de testostérone a une action principalement féminisante sur les canaux de Müller de l'embryon de Caille. En ce qui concerne la masculinisation de certaines femelles, il semble qu'il y ait un seuil d'action car cet effet n'est obtenu qu'avec les doses allant de 0,100 à 0,300 mg par embryon. Les embryons femelles recevant des doses supérieures à 0,300 mg n'ont pas présenté cette réaction. De plus, nous observons que les œufs de certaines femelles sont plus sensibles à cette double action (chaque couple étant isolé et numéroté, il est facile de suivre la destinée des œufs de chaque caille). Il est bien connu d'après Ét. Wolff et Ém. Wolff ([14]) et plus récemment K. Kondo ([15]) que la sensibilité des embryons aux hormones sexuelles (androstérone, œstrogène) est différente suivant les races. Il semble, d'après nos expériences, que cette sensibilité varie avec les souches employées ou présente même des caractères familiaux.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Ét. Wolff, G. Strudel et Ém. Wolff, *Arch. Anat. Hist. Emb.*, 31, 1948, p. 237-310.
(2) R. Stoll et R. Maraud, *Arch. Anat. micr. Morphol. exp.*, 41, 1952, p. 260-280.
(3) L. L. Burwell, *Physiol. Zool.*, 19, 1946, p. 282-329.
(4) R. G. Jaap, R. S. Ingram et I. S. Godfrey, *Ninth World's Poultry Congress*, 2, 1951, p. 30-35.
(5) R. T. Forbes, *Anat. Rec.*, 72, 1939, p. 87-95.
(6) R. Godet, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 394-395.
(7) Combescot, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 373-375.
(8) J. Vivien et Y. Stefan, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1436-1438.
(9) Y. Stefan, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 97, 1963, p. 363-467.
(10) P. L. Risley, *J. exp. Zool.*, 87, 1941, p. 477-508.
(11) J.-P. Dufaure, *C. R. Soc. Biol.*, 159, 1965, p. 652-654.
(12) J.-P. Dufaure, *Thèse* (sous presse).
(13) Y. Lutz-Ostertag, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 879.
(14) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, 123, 1936, p. 1191.
(15) K. Kondo, *J. exp. Zool. U. S. A.*, 154, 1963, p. 329-337.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences,*
1, *avenue Vercingétorix, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Première confirmation expérimentale de l'origine extra-embryonnaire des gonocytes primordiaux chez le Lézard vivipare* (Lacerta vivipara *Jacquin*). Note (*) de M. **Jean Hubert**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'ablation chirurgicale d'un croissant postérieur extra-embryonnaire entre les stades 19 et 20 provoque une diminution significative du nombre moyen des gonocytes chez les embryons opérés. La même intervention au stade 20 ou l'ablation du croissant postérieur plus celle d'une petite portion de l'extrémité caudale de l'embryon entre les stades 20 et 21, ne provoquent pas de diminution significative. Ces résultats confirment la nature gonocytaire des cellules migratrices repérées comme telles dans un travail cytologique antérieur.

Chez le Lézard vivipare (*Lacerta vivipara* Jacquin) de grosses cellules migratrices d'origine extra-embryonnaire se rassemblent autour de l'extrémité postérieure de l'embryon avant de pénétrer dans celui-ci, puis cheminent par voie interstitielle jusqu'à l'emplacement des futures gonades ([1]). Une étude cytologique a montré que ces éléments sont des gonocytes primordiaux. Il restait à en donner une confirmation expérimentale. L'espèce se prête particulièrement bien à cette vérification puisque, comme chez les Chéloniens [([2]), ([3])], les gonocytes se groupent en une sorte de croissant postérieur bien localisé, avant d'envahir les tissus embryonnaires. Si notre interprétation est exacte, l'ablation ou la destruction de cette zone devrait provoquer une stérilisation de l'embryon où tout au moins une diminution importante de ses réserves gonocytaires. Connaissant les possibilités opératoires étendues que présente l'embryon du Lézard vivipare *in ovo* ([4]), nous avons choisi pour cette première vérification expérimentale l'ablation chirurgicale.

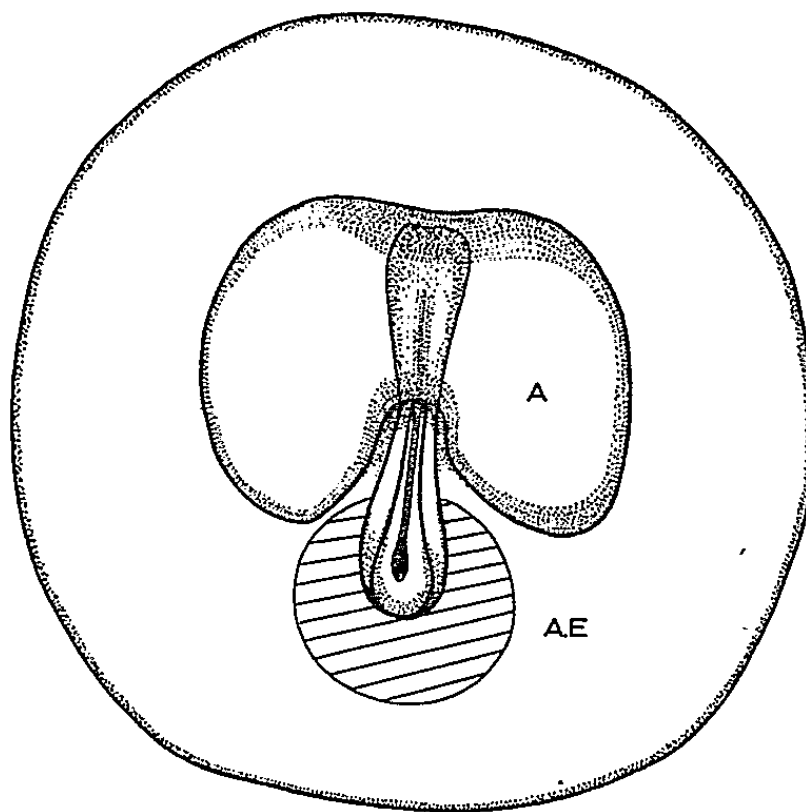
Technique. — Les œufs sont prélevés dans l'utérus maternel, placés dans du liquide physiologique pour être débarrassés de leurs membranes vitelline et coquillère, puis opérés. Ils sont ensuite cultivés sur de l'albumine de poulet ([5]) à une température de 27°C pendant 4 ou 5 jours.

Nous avons pratiqué deux sortes d'interventions chirurgicales. La première consiste à supprimer le territoire extra-embryonnaire postérieur supposé colonisé par les gonocytes entre les stades 19 et 20 de Dufaure et Hubert ([6]) (*figure*). La seconde, à prélever en plus du croissant extra-embryonnaire, une petite portion de l'extrémité postérieure de l'embryon entre les stades 20 et 21.

Des témoins ont été placés dans les mêmes conditions de culture que les embryons opérés et fixés comme ces derniers au stade 30. Les gonocytes se trouvent alors dans les crêtes génitales ou le mésenchyme environnant. De grandes variations individuelles se manifestent dans le nombre de gonocytes, tant chez les embryons normaux que chez les témoins, c'est pourquoi nous avons calculé l'erreur type de la moyenne et indiqué l'inter-

valle de confiance correspondant au coefficient de sécurité de 95 % pour chaque série, ceci d'après les méthodes statistiques s'appliquant à un petit échantillonnage.

RÉSULTATS. — 1° *Migration des gonocytes primordiaux chez les embryons témoins.* — La méthode de culture utilisée ne perturbe en rien la migration des gonocytes; celle-ci s'effectue normalement par la voie interstitielle. Au stade 30 comme chez les embryons normaux prélevés directement à ce stade dans l'utérus maternel, les gonocytes sont localisés dans les crêtes génitales et le mésenchyme environnant. Leur nombre moyen est conforme également à celui des embryons normaux.



Embryon entre les stades 19 et 20.
La zone extra-embryonnaire postérieure hachurée correspond au croissant prélevé.
A, amnios; A. E., aire extra-embryonnaire.
Fig. 1.

2° *Ablation du croissant postérieur extra-embryonnaire entre les stades* 19 *et* 20. — Un croissant d'aire extra-embryonnaire est supprimé tout autour du quart postérieur environ de l'embryon. Une telle opération ne gêne pas le développement ultérieur de l'embryon. Les individus ainsi opérés ont montré une réduction assez importante du nombre de leurs gonocytes (tableau). Au stade 30 le nombre moyen de gonocytes chez les embryons opérés est de 21,11 $\pm$2,5 alors que celui des témoins est de 77 $\pm$ 6,1. En considérant l'intervalle de confiance avec un coefficient de sécurité de 95 % nous constatons que cet intervalle est de 15,34 à 26,88 pour les opérés et de 62,06 à 91,94 pour les témoins. La différence est significative et indique bien la présence des gonocytes entre les stades 19 et 20 dans un croissant postérieur extra-embryonnaire. La stérilisation complète semble difficile à obtenir à ce stade, car l'ablation chirurgicale peut épargner quelques gonocytes et ceux-ci, bien que nous n'ayons pas observé de figures mitotiques au cours de la migration normale, pourraient se diviser.

		Opérés.		Témoins.	
	Stade de l'opération.	Nombre d'embryons.	Nombre de gonocytes par embryon au stade 30.	Nombre d'embryons.	Nombre de gonocytes par embryon au stade 30.
Ablation du croissant extra-embryonnaire postérieur.	19-20	9	22, 30, 15, 25, 23, 21, 6, 18, 30	7	80, 80, 50, 90, 102, 75, 71, –, –
	Moyenne-erreur type		21,11 ± 2,5	–	77 ± 6,1
	Intervalle de confiance, coefficient de sécurité de 95 %		15,34 ↔ 26,88	–	62,06 ↔ 91,94
	20	3	90, 130, 95	6	121, 156, 55, 85, 90, 100
	Moyenne-erreur type		105 ± 12,5		
	Intervalle de confiance, coefficient de sécurité de 95 %		51,25 ↔ 158,75		
Ablation du croissant extra-embryonnaire et d'une petite portion de l'extrémité caudale de l'embryon.	20-21	6	85, 55, 72, 75, 70, 60		
	Moyenne-erreur type		69,5 ± 4,8	–	101 ± 15
	Intervalle de confiance, coefficient de sécurité de 95 %		57,2 ↔ 81,8	–	63 ↔ 139

3° *Interventions au stade* 20 *et entre les stades* 20 *et* 21. — L'ablation du croissant postérieur extra-embryonnaire au stade 20 ou celle de ce croissant plus une petite portion de l'extrémité caudale de l'embryon entre les stades 20 et 21 n'ont pas provoqué de diminution significative du nombre de gonocytes par rapport aux témoins (tableau). Les gonocytes ont donc quitté la zone extra-embryonnaire proprement dite. Au stade 20 ils sont vraisemblablement déjà accolés à l'embryon et dans ce cas l'ablation relativement grossière de la zone extra-embryonnaire les épargne en majorité.

Remarquons que si l'ablation d'une petite portion de l'extrémité caudale de l'embryon entre les stades 20 et 21 n'a pas provoqué une différence significative, il semble apparaître cependant une légère diminution par rapport aux témoins. En fait, cette ablation est limitée sous peine de détruire un territoire présomptif trop important et d'obtenir des embryons à crêtes

génitales réduites. Ainsi la limite antérieure de l'aire colonisée par les gonocytes dépasse souvent celle de l'ablation effectuée. Le stade 20 semble être un stade limite pour que les interventions chirurgicales soient efficaces (7).

DISCUSSION. CONCLUSION. — Un léger décalage de stade semble apparaître entre nos observations histologiques précédentes et ces résultats expérimentaux. Celui-ci s'explique par une détermination parfois délicate du stade exact de développement et par les variations probables quant au moment de pénétration des gonocytes dans l'embryon. De toute façon, cela ne change rien à la réalité des faits. Sans avoir provoqué une stérilisation complète probablement difficile à obtenir par une technique chirurgicale, la diminution significative du nombre de gonocytes chez les embryons opérés entre les stades 19 et 20 suffit à montrer leur localisation dans un croissant postérieur extra-embryonnaire.

Enfin les résultats négatifs obtenus à partir du stade 20 indiquent bien que les gonocytes ont quitté la zone extra-embryonnaire proprement dite. Compte tenu des variations possibles, signalées plus haut, on peut considérer que les gonocytes sont déjà répartis dans un croissant postérieur à la limite des aires embryonnaire et extra-embryonnaire à partir du stade 20. Ces résultats expérimentaux confirment donc nos observations histologiques et l'on ne peut douter de la nature gonocytaire des cellules déterminées cytologiquement comme telles. La localisation des gonocytes dans ce croissant postérieur entre les stades 19 et 20 n'implique pas *a priori* qu'ils occupent cette zone à des stades antérieurs. Des recherches en cours doivent nous permettre de les localiser plus précocement au sein de l'aire extra-embryonnaire.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) J. P. DUFAURE et J. HUBERT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 237.
(2) P. L. RISLEY, *Z. f. Zellforsch. u. mikr. Anatomie*, 18, 1933, p. 458.
(3) J. J. PASTEELS, *Arch. Biol.*, 48, 1937, p. 105.
(4) J. P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1211.
(5) J. P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1130.
(6) J. P. DUFAURE et J. HUBERT, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 309.

(7) Quelques essais d'irradiation par les rayons X ont été faits au stade 21 sur l'extrémité postérieure embryonnaire et la zone extra-embryonnaire environnante. Ces premiers résultats semblent indiquer une diminution du nombre des gonocytes.

(*Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences,
1, avenue Vercingétorix, Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.*)

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Données photométriques spectrales sur l'œil de la truite albinos et sur son pigment scotopique.* Note (*) de MM. **Raymond Crouzy** et **Mohamed-Ather Ali**, présentée par M. Maurice Fontaine.

On a déterminé, d'une part le spectre d'action par différence du pigment visuel scotopique *in situ*, d'autre part l'absorption des diverses parties de l'œil (milieux transparents, rétine et sclérotique) dans le visible.

Des études ayant été consacrées de divers côtés à la vision des albinos [(1), (2), (3)], il nous a paru intéressant, dans le cadre d'un travail sur la vision des poissons dont les résultats paraîtront ailleurs, de déterminer les propriétés absorbantes dans le spectre visible des différents éléments d'un œil de truite arc-en-ciel albinos (*Salmo gairdnerii irideus*, race albinos) (4).

Nous avons d'abord mesuré, par la méthode des différences [(5), p. 346] le spectre d'action du pigment photosensible de la vision nocturne.

La technique utilisée, qui repose sur l'absence de la couche opaque de mélanine dans l'œil de l'albinos, était la suivante :

Le sujet étant totalement adapté à l'obscurité (séjour dans la nuit complète pendant plus de 1 h) l'œil est énucléé sous un éclairage rouge foncé de faible intensité et porté sur la platine concave (6) d'un photomultiplicateur à 14 étages dont la cathode possède la courbe de réponse S-20 qui couvre tout le visible.

L'œil étant convenablement centré, un montage optique en « lumière dirigée » projette dans le plan de la pupille d'entrée de l'œil une petite image circulaire. Ce faisceau, qui est stabilisé et représente un flux lumineux très faible, peut être rendu monochromatique par l'interposition de filtres interférentiels (bande passante, 15 nm environ) et la lumière qui émerge après traversée de l'œil tombe directement sur la large photocathode.

Les déviations étant notées pour les différents filtres, l'œil est soumis pendant plusieurs minutes à l'action d'une lumière blanche intense, mais sans faire subir d'échauffement appréciable aux tissus.

Une nouvelle série de lectures permet de connaître la fraction de la lumière incidente qui était initialement retenue par le pigment scotopique, tel qu'il se présente *in vivo*. C'est en effet l'intérêt de cette méthode que de permettre la mesure sur l'œil intact, donc dans des conditions aussi proches que possible de celles de la vision.

Les mesures ont porté sur trois yeux et les résultats moyens apparaissent sur la figure 1 : τ étant le facteur de transmission, c'est le facteur d'absorption : $a = 1 - \tau$ qui a été porté en ordonnée.

La courbe en trait continu représente les résultats obtenus par Wald (7) sur six truites arc-en-ciel (*Salmo irideus*) âgées de 1 à 2 ans (toutefois,

nous avons modifié les ordonnées de sa courbe de façon à faire passer le maximum de 0,238 à 0,292).

Les points encerclés représentent nos propres mesures et l'on voit qu'elles coïncident avec celles de Wald autant que le permettent des processus expérimentaux différents.

En effet, les mesures de Wald sont certainement plus précises que les nôtres, mais elles ont été faites *in vitro*, sur des solutions obtenues en extrayant le pigment du bâtonnet par la digitonine. Une telle méthode

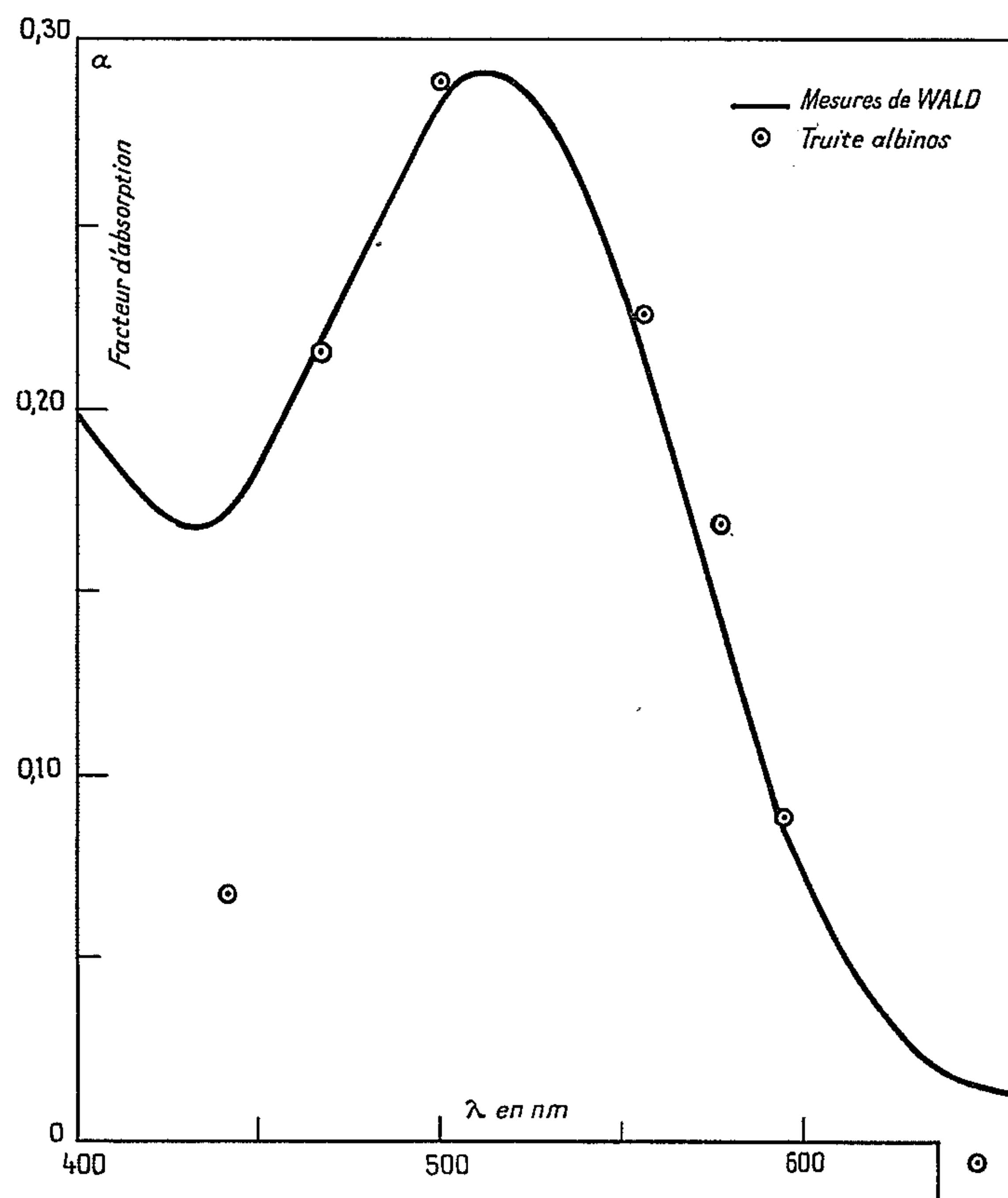


Fig. 1.

a fait ses preuves comme moyen d'identification des pigments, mais on pouvait se demander dans quelle mesure les phénomènes qui interviennent dans la rétine ne sont pas différents. La concordance constatée apporte un élément de réponse. Remarquons que les mesures faites sur des extraits rétiniens ne fournissent que des valeurs relatives en fonction de la longueur d'onde, les nôtres au contraire donnent la valeur vraie de l'absorption *in vivo*, sauf pour les longueurs d'onde inférieures à 460 nm où la présence des produits de décomposition du pigment fausse les résultats et entraîne une divergence avec la courbe de Wald [([5]), p. 348], qui n'utilise pas la méthode par différence. Naturellement, celle-ci élimine l'influence des

milieux transparents de l'œil et il n'y a pas lieu d'appliquer de correction à nos résultats.

Signalons encore que la coïncidence des deux courbes présente un intérêt aux trois points de vue suivants :

1° identité entre le pigment du sujet albinos et celui du sujet normal;

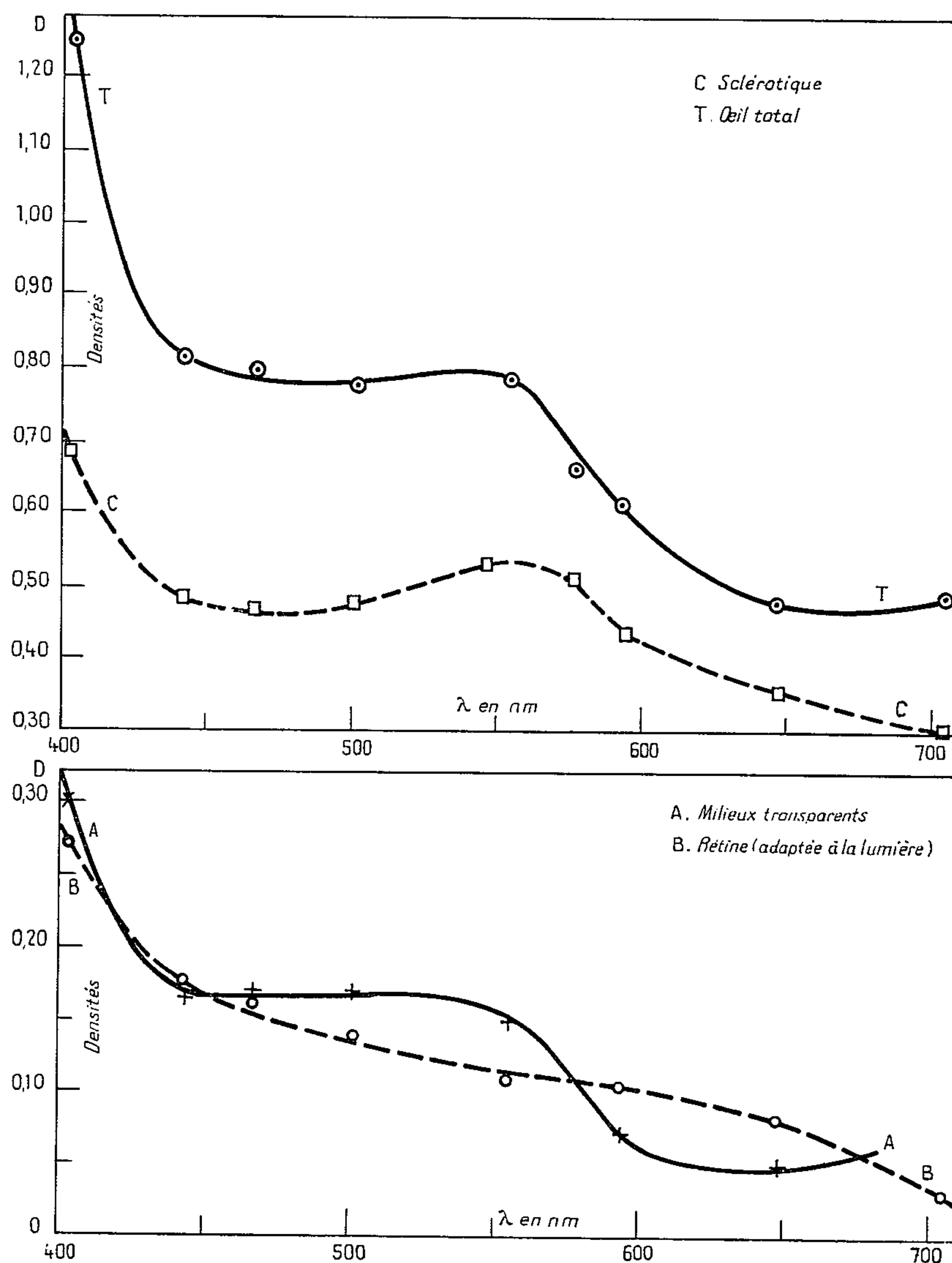


Fig. 2.

2° fixité de la composition pigmentaire chez un sujet donné;

3° influence spectrale du dichroïsme des bâtonnets sur l'absorption de la lumière.

A l'aide du même dispositif, nous avons d'autre part mesuré l'absorption des différentes parties de l'œil en opérant successivement sur l'œil entier, sur l'œil privé de la partie postérieure de la sclérotique et sur la rétine photopique isolée.

Les résultats sont rassemblés dans la figure 2, mais ce sont les densités optiques : $D = -\log_{10}\tau$ qui ont portées en ordonnée et ici encore il s'agit de valeurs vraies et non relatives.

Précisons que les mesures ont été faites la cornée étant baignée par l'air. Si l'on désirait connaître les valeurs « œil immergé », il y aurait lieu, pour l'œil total et pour les milieux oculaires, de diminuer toutes les ordonnées de 0,013, les réflexions sur la cornée devenant négligeables lorsque celle-ci est au contact de l'eau (calcul fait en assimilant la cornée à un dioptre plan de même indice que la cornée humaine). De toute façon, la dissection introduit des causes d'erreur (aplatissement de l'œil privé de sa sclérotique, fragilité de la rétine, etc.) qui sont probablement supérieures.

Néanmoins, nous espérons que ces données pourront éventuellement faciliter une étude plus poussée de la vision des sujets albinos et en particulier de la photométrie de leur image rétinienne.

Ce travail a pu être entrepris au Muséum National d'Histoire naturelle grâce au soutien financier de la Direction des Affaires scientifiques de l'O. T. A. N. (NATO Research Grant, n° 206). Le Docteur Hans Helms, Directeur du Bureau de Science pure, nous a fait profiter de son appui.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) H. FALLS, *Tr. Amer. Acad. Ophth.*, 57, 1953, p. 323-331.

(2) W. RUSHTON, F. CAMPBELL, W. HAGINS et G. BRINDLEY, 1, 1955, p. 183-191.

(3) D. M. LEWIS, *J. Physiol.*, 133, 1956, p. 55 P et 56 P.

(4) Ces truites âgées de 19 mois, provenaient de la Station d'Hydrobiologie lacustre de Thonon et nous devons à M. P. Laurent, son Directeur, d'avoir pu en disposer.

(5) H. J. A. DARTNALL, *in* H. DAVSON, *The Eye*, 2, part 2, Academic Press, Londres, 1962.

(6) Constituée, en fait, par un verre de contact en résine transparente. Une goutte de solution de Ringer était déposée au préalable dans le fond du verre.

(7) G. WALD, *J. gen. Physiol.*, 25, 1941, p. 235-245.

(*Muséum National d'Histoire naturelle,*
Laboratoire de Physique appliquée,
43, *rue Cuvier, Paris,* 5e
et *Département de Biologie, Université de Montréal,*
Case postale 6128, *Montréal, Canada.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Existence et activité de la thyrocalcitonine chez l'Homme.*
Note (*) de MM. **Gérard Milhaud**, **Mohsen S. Moukhtar**, **Jacques Bourichon** et Mlle **Anne-Marie Perault**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'activité hypocalcémiante d'extraits purifiés de 6 thyroïdes humaines a été mise en évidence chez le Rat ou le Singe. La thyrocalcitonine de porc injectée à l'Homme est capable de faire baisser la calcémie.

La découverte d'un facteur hypocalcémiant présent dans la thyroïde de divers animaux [(1), (2)] nous a conduits à rechercher l'existence de ce facteur dans la thyroïde humaine et à étudier l'activité hypocalcémiante de préparations d'origine animale chez l'Homme.

Matériel et techniques. — Chez six sujets atteints d'affections thyroïdiennes diverses, parfois unilatérales, les glandes thyroïdes ont été prélevées chirurgicalement. Elles sont broyées séparément dans de l'acétone froide puis séchées sous vide. La poudre acétonique est extraite à chaud par de l'acide chlorhydrique 0,2 N et l'extrait est purifié par précipitation fractionnée au chlorure de sodium (3). La fraction, qui précipite lorsque la concentration en chlorure de sodium est augmentée de 1 à 2 M par addition de chlorure de sodium pulvérisé, est reprise dans du tampon acétate de pH 4,8 et laissée à 5° pendant 12 h. Après centrifugation, le surnageant est reprécipité par du chlorure de sodium. Le précipité est dissous dans 3 ml de tampon acétate de pH 4,8.

L'activité des extraits précédents est éprouvée chez le Rat mâle Wistar ou le Singe *papio babuin* préalablement anesthésié au nembutal. Les animaux sont à jeun depuis 16 h (4) et les extraits sont administrés par voie intraveineuse (5). Les prises de sang sont faites respectivement 50 et 70 mn après l'injection chez le Rat et le Singe. La calcémie est dosée au spectrophotomètre à flamme.

La thyrocalcitonine (TCT) de porc est préparée dans les mêmes conditions que ci-dessus. Elle contient environ 200 U/mg, l'unité étant définie comme la quantité de produit qui fait baisser la calcémie de 1 mg/l chez le Rat. Elle est injectée à raison de 160 U chez quatre sujets à jeun, par voie intraveineuse et des échantillons de sang sont prélevés aux temps 0, 30, 60 et 120 mn.

L'épreuve est répétée chez les mêmes sujets, en injectant le même volume de tampon acétate pour déterminer les variations de la calcémie indépendantes de l'administration de TCT.

Résultats. — 1. *Existence de la TCT chez l'Homme.* — Le tableau I rapporte les baisses moyennes de la calcémie pour six groupes de cinq rats ou de quatre singes, après injection intraveineuse d'extraits de six thyroïdes humaines. Les baisses de la calcémie sont hautement significatives (4 fois), significatives (2 fois).

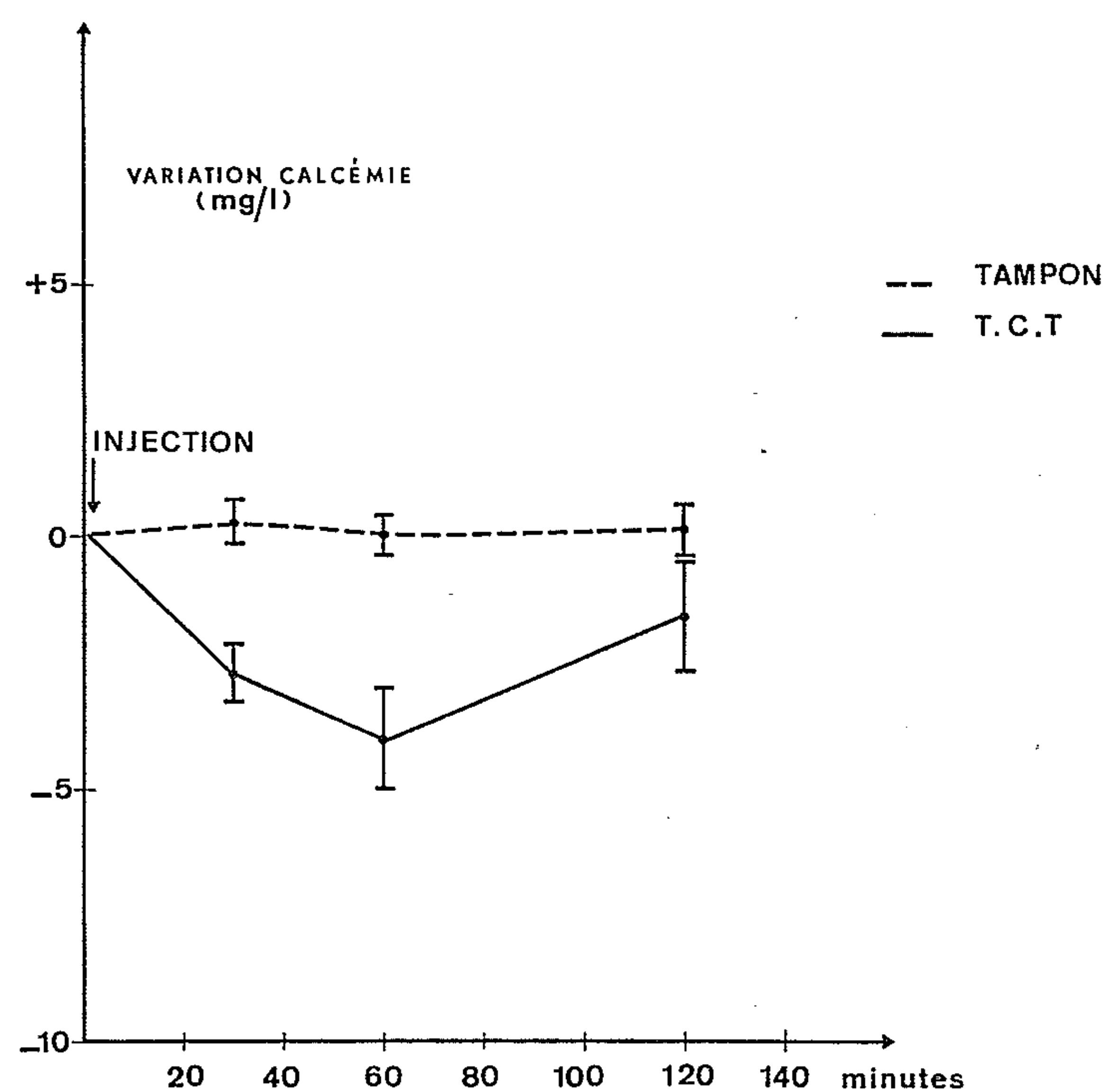
TABLEAU I.

Activité hypocalcémiante d'extraits de thyroïdes humaines.

Sexe et âge.	Diagnostic.	Extrait injecté.	Baisse de la calcémie (*) (mg/l).	P(**).
H 21 ans.....	Goître unilatéral	1/10 thyroïde	12,0 ± 1,915	< 0,005
H 28 »	» nodulaire	1/5 »	7,0 ± 1,581	< 0,01
H 31 »	» diffus	1/10 »	12,7 ± 4,316	< 0,05
H 45 »	Thyroïde normale	1/10 »	9,6 ± 4,252	< 0,05
F 51 »	» »	1/10 »	6,5 ± 1,707	< 0,025
H 48 »	Goître diffus	1/30 »	17,0 ± 3,674 (***)	< 0,01

(*) Moyenne et erreur-type de la moyenne.
(**) Test unilatéral.
(***) Test effectué chez le Singe.

2. *Activité hypocalcémiante de la TCT de porc chez l'Homme.* — La figure rapporte les variations de la calcémie, en fonction du temps,



Effet hypocalcémiant de l'injection de TCT de porc chez l'Homme, exprimé par la différence entre la calcémie initiale et la calcémie à divers temps (valeur moyenne et erreur-type de la moyenne).

pour 4 sujets recevant, soit de la TCT, soit le tampon seul. Dans le cas de la TCT, la baisse de la calcémie est de 2,7 ± 0,62 mg/l en 30 mn (valeur moyenne et erreur-type de la moyenne); elle est maximale 60 mn après l'injection et atteint la valeur de 4,0 ± 1,02 mg/l. Ces baisses de la calcémie sont statistiquement significatives P < 0,025 (test unilatéral).

A la 120e minute, la baisse de la calcémie est de $1,6 \pm 1,27$ mg/l; elle n'est plus statistiquement significative.

L'injection du tampon seul est sans influence sur la calcémie.

DISCUSSION. — 1. Toutes les thyroïdes humaines éprouvées, normales ou pathologiques, possèdent une activité hypocalcémiante chez le Rat. Nous nous sommes demandé si le Singe était un animal sensible à l'administration d'extrait purifié de thyroïde humaine. Le résultat rapporté dans le tableau I montre qu'il est possible d'obtenir, chez cet animal, une baisse significative de la calcémie. Si ce résultat se confirme, cet animal pourra servir à l'étude de la spécificité de diverses TCT. Il convient de remarquer que Hirsch et coll. [6] ont trouvé, en utilisant le Rat, une activité hypocalcémiante dans une thyroïde humaine et n'en ont pas trouvé dans cinq autres.

2. La TCT de porc purifiée est bien tolérée chez l'Homme en injection intraveineuse ou sous-cutanée. Elle provoque une baisse significative de la calcémie de l'ordre de 2,7 mg/l en 30 mn et de 4,0 mg/l en 60 mn.

On peut se demander si cette hypocalcémie relativement faible est en accord avec le mécanisme de l'action hypocalcémiante de la TCT que nous avons démontré chez le Rat [7]. Si l'on admet que chez l'Homme la TCT bloque le catabolisme osseux, il est possible de calculer la variation de la calcémie en fonction du temps à partir des masses des quatre compartiments qui composent le fonds commun calcique, des vitesses d'échanges entre les compartiments, ainsi que de la vitesse totale de sortie du calcium hors du fond commun, à l'équilibre. Si le compartiment calcique sérique n'est plus alimenté par le catabolisme osseux (le sujet étant à jeun) on calcule, pour deux sujets normaux, les baisses de la calcémie rapportées sur le tableau II. Il ressort du tableau II que la concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques est satisfaisante.

TABLEAU II.

Variation de l'hypocalcémie en fonction du temps, due soit à l'injection de TCT, données expérimentales, soit à la suppression du catabolisme osseux, données théoriques.

	Durée d'action de la TCT.	
Baisse moyenne de la calcémie (mg/l).	30 mn.	60 mn.
Valeur expérimentale (4 sujets)	2,7	4,0
Valeur théorique (2 sujets)	2,3	3,6

La validité de cette conclusion doit cependant être confirmée en établissant :

1° que la dose de TCT injectée ait produit l'hypocalcémie maximale;

2° que la concordance entre valeurs expérimentales et théoriques soit conservée chez des sujets dont l'affection comporte un hypercatabolisme osseux [8].

Conclusion. — L'existence d'un facteur hypocalcémiant dans la thyroïde humaine pose le problème de la pathogénie de certaines hyper et hypocalcémies et celui des répercussions pathologiques, au niveau de l'os, du trouble de la production de la thyrocalcitonine. L'activité de la thyrocalcitonine de porc administrée à l'Homme permet d'envisager une thérapeutique logique de l'hypercalcémie et des perturbations provoquées par un défaut de production du facteur hypocalcémiant.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) P. F. Hirsch, G. F. Gauthier et P. L. Munson, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 244.
([2]) G. V. Foster, A. Baghdiantz, M. A. Kumar, E. Slack, H. A. Soliman et I. Mac Intyre, *Nature*, 202, 1964, p. 1303.
([3]) A. Baghdiantz, G. V. Foster, A. Edwards, M. A. Kumar, E. Slack, H. A. Soliman et I. Mac Intyre, *Nature*, 203, 1964, p. 1027.
([4]) G. Milhaud et M. S. Moukhtar, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3179.
([5]) I. Mac Intyre, Communication personnelle.
([6]) P. F. Hirsch, E. F. Voelkel et P. L. Munson, *Science*, 146, 1964, p. 412.
([7]) G. Milhaud, A. M. Perault et M. S. Moukhtar, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 813.
([8]) Ce travail a bénéficié de la collaboration technique de MM. Alain Dubert, Jean-François Staub et Hervé Marcille.

(Laboratoire des Isotopes de l'Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.)

BIOLOGIE. — *Étude quantitative du phénomène d'extension pigmentaire chez le Cobaye.* Note (*) de M. **Christian Voulot**, présentée par M. Louis Gallien.

La progression de la pigmentation noire au cours du phénomène de *pigment spread* conserve une vitesse constante pendant une période d'environ 100 jours suivant l'autogreffe; par la suite cette vitesse décroît considérablement. Le phénomène est plus rapide chez les femelles que chez les mâles.

L'extension pigmentaire (*pigment spread* des auteurs anglo-saxons), caractérise chez certains Mammifères (Cobayes, Souris, Porc, Mouton) l'accroissement des parties pigmentées de l'épiderme au détriment des parties blanches; il se crée ainsi une zone pigmentée qui conserve ses poils blancs. L'extension pigmentaire décrite par divers auteurs au début de ce siècle [(1), (2)] a été étudiée plus récemment chez le Cobaye par Billingham, Medawar et Silvers [(3) à (7)]. Le phénomène peut se produire naturellement au cours de la croissance, les taches pigmentées de contour net à la naissance acquérant par la suite une auréole d'extension pigmentaire. Celle-ci peut aussi être provoquée par autogreffe de peau noire sur peau blanche et *vice versa* : le greffon blanc est alors envahi par la pigmentation noire; le greffon noir, au contraire s'entoure d'une large auréole d'extension pigmentaire. Les mécanismes responsables du phénomène ne sont encore que très imparfaitement connus.

Méthodes. — L'expérimentation a été conduite sur cinq lots de 10 cobayes tricolores élevés au laboratoire. Chaque animal subit une double autogreffe : un disque de 1 cm de diamètre de peau noire est greffé sur un territoire blanc et le disque de peau blanche enlevé pour préparer le lit porte-greffe est implanté à la place initiale du greffon noir. Les greffons sont prélevés suivant la méthode de Billingham et Medawar mais ils sont implantés et maintenus en place par la technique de Gross, Padnos et Gottfried (8) utilisant un ruban adhésif chirurgical. Douze jours après la greffe, le pansement est enlevé et les surfaces des taches noires ou blanches correspondant aux greffons sont dès lors régulièrement mesurées par une méthode planimétrique.

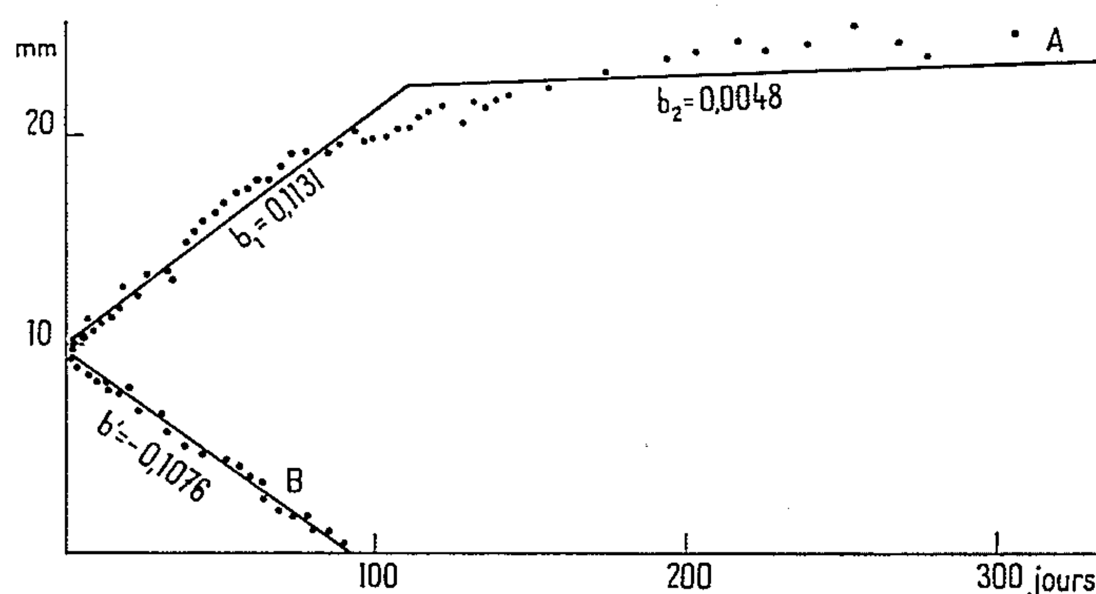
Résultats. — *a. Représentation quantitative du phénomène, ses limites* (*graphique*). — L'examen des surfaces moyennes des taches blanches ou noires ne donne guère d'information sur la progression linéaire de la pigmentation noire. Aussi avons-nous étudié la variation moyenne des racines carrées des surfaces mesurées. Ces variations sont en effet proportionnelles à la progression linéaire de la pigmentation noire.

Un lot de 10 cobayes pubères, 5 mâles et 5 femelles (pesant entre 450 et 600 g) a été suivi pendant 300 jours après les autogreffes. Le graphique donne les moyennes des racines carrées des surfaces en fonction du temps

(la 1[re] mesure correspond au jour où le pansement a été enlevé). La courbe A est relative aux greffons noirs, la courbe B aux greffons blancs.

1. Les points expérimentaux de la courbe B sont nettement alignés, alors que ceux de A présentent deux alignements consécutifs (b_1 et b_2). L'aspect linéaire de ces courbes a été confirmé par le calcul des coefficients de corrélation. Les points de B donnent un coefficient de 0,69; les points de A jusqu'au 100e jour, un coefficient de 0,78. Eu égard au nombre des mesures on peut considérer cette corrélation comme bonne.

2. Les coefficients de régression calculés par la méthode des moindres carrés pour les alignements envisagés sont respectivement de 0,1131 (b_1) pour A et de — 0,1076 (b') pour B; les points de A situés après le 100e jour correspondent à un coefficient de régression de 0,0048 (b_2). Ces coefficients de régression mettent en évidence la symétrie par rapport à l'horizontale



Moyenne des racines carrées des surfaces des greffons en fonction du temps.
La courbe A représente l'évolution du greffon noir,
La courbe B celle du greffon blanc.

des alignements des points expérimentaux au cours des 100 premiers jours ($b_1 = 0,1131$, $b' = -0,1076$). Durant cette période la croissance du greffon noir (A) et la réduction du greffon blanc (B) se déroulent à une vitesse constante, analogue pour les deux phénomènes.

3. Nous avons appliqué un test de linéarité à l'ensemble des points expérimentaux de A, pour éliminer l'hypothèse d'une relation linéaire unique. Le rapport des variances obtenues étant de 1,22 (F de Student = 1 pour le nombre de degrés de liberté envisagé) cette hypothèse peut être écartée. Il n'en reste pas moins qu'il est difficile de préciser le moment exact où intervient la rupture de pente observée sur la courbe A.

b. Influence du sexe des animaux (tableaux I et II). — Une expérience analogue à la précédente a été conduite avec deux lots : 10 cobayes mâles et 10 femelles tous pubères : les mesures ont été effectuées chaque semaine pendant 5 mois et leurs moyennes respectives ont été comparées par le test de *t* de Student. Après un délai de 6 semaines environ les moyennes

des surfaces du greffon noir chez ces femelles deviennent significativement supérieures aux moyennes correspondantes des mâles.

Toutes les femelles ayant mis bas pendant la durée de l'expérience, on pouvait penser que l'augmentation de poids liée à la gestation entraînait une augmentation de surface cutanée suffisante pour expliquer la diffé-

TABLEAU I *et* II.

Comparaison des surfaces moyennes des greffons noirs chez les mâles et chez les femelles; gestantes (tableau I) *et non gestantes* (tableau II).

Les mesures sont hebdomadaires à partir du 12[e] jour suivant l'autogreffe (semaine 1). Pour chaque tableau la 2[e] colonne donne les moyennes des surfaces des greffons noirs pour les mâles, la 3[e] colonne les moyennes correspondantes pour les femelles.

La 4[e] colonne donne pour chaque date de mesure, le résultat des tests de t établis entre les moyennes des mâles et des femelles. La valeur de t calculée est indiquée; elle est précédée du signe + lorsque le test est positif; du signe — dans le cas contraire.

TABLEAU I. — *Femelles gestantes.*

Semaines.	Mâle.	Femelle.	Test de t.	Semaines.	Mâle.	Femelle.	Test de t.
1.....	74	63	(—) 1,02	8.....	192	244	(+) 2,12
2.....	99	113	(—) 0,87	9.....	205	249	(+) 2,14
3.....	116	131	(—) 0,87	10.....	220	274	(+) 2,19
4.....	133	156	(—) 1,32	11.....	216	298	(+) 2,83
5.....	141	165	(—) 1,49	12.....	245	351	(+) 3,18
6.....	157	191	(—) 1,57	13.....	236	316	(+) 2,46
7.....	176	222	(—) 2,13	14.....	256	339	(+) 2,37

TABLEAU II. — *Femelles non gestantes.*

Semaines.	Mâle.	Femelle.	Test de t.	Semaines.	Mâle.	Femelle.	Test de t.
1.....	40	46	(—) 0,55	12.....	189	238	(—) 1,76
2.....	42	47	(—) 0,61	13.....	206	268	(—) 2,08
3.....	54	70	(—) 1,77	14.....	209	271	(+) 2,16
4.....	81	103	(—) 1,28	15.....	214	297	(+) 2,65
5.....	95	132	(—) 2,07	16.....	235	307	(+) 2,31
6.....	109	140	(—) 1,64	17.....	259	331	(+) 2,77
7.....	127	155	(—) 1,32	18.....	271	344	(+) 2,20
8.....	140	179	(—) 1,90	19.....	254	336	(+) 2,12
9.....	148	196	(—) 1,87	20.....	238	326	(+) 2,39
10.....	151	218	(+) 2,14	21.....	240	342	(+) 2,68
11.....	159	227	(+) 2,60				

rence. L'expérience fut donc reprise avec des lots analogues mais cette fois, les femelles furent maintenues non gestantes. Comme la première, cette expérience mit en évidence une croissance significativement plus grande du greffon noir chez les femelles. Toutefois, il convient de noter qu'avec des femelles non gestantes, la différence ne devenant régulièrement significative qu'après un délai de 12 semaines, l'expérience

fut poursuivie pendant 21 semaines au lieu de 14 pour la première (femelles gravides).

L'extension pigmentaire est donc plus rapide chez les femelles que chez les mâles. Il convient de rappeler à cet égard l'influence du sexe sur le développement des tumeurs mélaniques. En particulier, Rosenberg et coll. (9) ont étudié quantitativement ce phénomène chez le Hamster; leurs conclusions sont en accord avec nos observations. D'autres expériences en cours devraient nous permettre de préciser l'intervention de certains facteurs hormonaux.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) P. Carnot et C. Deflandre, *C. R. Soc. Biol.*, 48, 1896, p. 178.
(2) L. Loeb, *Arch. Entwicklungsmech. Organ.*, 6, 1897, p. 1.
(3) R. E. Billingham et P. B. Medawar, *Nature*, 159, 1947 *a*, p. 115.
(4) R. E. Billingham et P. B. Medawar, *Nature*, 160, 1947 *b*, p. 61.
(5) R. E. Billingham et P. B. Medawar, *Heredity*, 2, 1948, p. 29.
(6) R. E. Billingham et P. B. Medawar, *Heredity*, 4, 1950, p. 141.
(7) R. E. Billingham et W. K. Silvers, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 100, 1963, p. 348.
(8) L. Gross, M. Padnos et B. Gottfried, *Transplant. Bull.*, 7, 1960, p. 421.
(9) J. C. Rosenberg, C. Assimacopoulos et S. A. Rosenberg, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 100, 1963, p. 297.

(Laboratoire de Biologie,
Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
Villeurbanne, Rhône.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Recherches en culture organotypique, sur la spermatogenèse chez* Patella vulgata *L.* (*Mollusque Gastéropode*). *Rôle des ganglions cérébroïdes et des tentacules.* Note (*) de M. **Marcel Choquet**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des fragments de gonades de *Patella vulgata* en phase mâle cultivés isolément présentent toujours une nouvelle poussée spermatogénétique. En période de repos sexuel, l'association avec un ganglion cérébroïde provoque une stimulation des mitoses de la lignée mâle tandis que le tentacule et le complexe tentacule-ganglion cérébroïde inhibent la spermatogenèse.

Nous avons montré précédemment ([1]) qu'il était possible de cultiver sur milieu solide des fragments de gonades de *Patella vulgata* et d'assister en particulier à une spermatogenèse *in vitro*. Cette méthode nous a paru particulièrement intéressante pour aborder le problème de la différenciation sexuelle de ce Gastéropode Prosobranche.

Patella vulgata est hermaphrodite protandre [Orton ([2]), ([3])], l'inversion sexuelle irréversible intervenant au cours du cycle vital. Sur les côtes du Boulonnais, d'où proviennent les individus employés dans nos recherches, ce changement de sexe affecte surtout les individus dont la longueur est comprise entre 15 et 40 mm ([4]); le cycle sexuel annuel comporte trois phases : une période de repos (mars à juin) précède la maturation génitale (juin à janvier). De janvier à mars a lieu l'élimination des gamètes.

Selon Pelluet et Lane ([5]), il existe, chez *Arion subfuscus* et *Arion ater*, deux hormones distinctes contrôlant la différenciation des cellules germinales; l'une d'origine cérébrale est responsable de l'ovogenèse l'autre produite par les tentacules stimule la spermatogenèse. Il importait de rechercher l'existence éventuelle d'un tel mécanisme dans la différenciation sexuelle de *P. vulgata*.

Ces recherches ont été entreprises par expérimentation *in vivo* et par la méthode des cultures organotypiques; nous rapportons ici les premiers résultats obtenus *in vitro*.

Nous avons étudié le comportement de gonades en phase mâle mises en culture aux différentes périodes du cycle génital et cultivées, soit isolément, soit en association avec des ganglions cérébroïdes ou avec des tentacules ou enfin avec le complexe tentacule-ganglion cérébroïde.

Techniques. — Les cultures ont été réalisées selon les normes envisagées précédemment ([1]), le milieu solide utilisé est identique à celui employé par M. Durchon et F. Schaller ([6]).

Les salières contenant les explants sont maintenues à l'obscurité et à la température constante, soit de 10°C, soit de 20°C.

Des fragments témoins de chaque gonade sont fixés au moment de la mise en culture.

Résultats. — 1. *Gonades mâles cultivées isolément.* — D'une façon générale et quel que soit le moment auquel le prélèvement a été effectué, on assiste toujours à une poussée spermatogénétique. Celle-ci survient dans un délai de 20 jours dans les gonades explantées pendant la période de repos sexuel. Dans les cultures pratiquées pendant la phase de maturation, on assiste à une dégénérescence progressive de la lignée mâle, suivie d'une nouvelle spermatogenèse où tous les éléments sont présents, des spermatogonies aux spermatozoïdes. Les gonades prélevées pendant la période d'élimination des gamètes ne montrent aucune activité mitotique au moment de la mise en culture. Des fixations échelonnées de fragments issus d'une même gonade nous ont permis d'observer, après un mois de culture, une reprise de la spermatogenèse. L'épithélium germinatif renferme des spermatogonies et des spermatocytes un mois plus tard.

On constate donc une reprise de l'activité spermatogénétique dans des gonades placées isolément en culture organotypique alors que dans la nature, il existe toujours une longue période de repos entre deux gamétogenèses successives. Il est ainsi possible, expérimentalement, de supprimer la phase de repos et de provoquer le déclenchement d'une spermatogenèse précoce. Il ne semble pas que la température ait une influence sur cette évolution *in vitro*. En effet, des cultures placées à 10°C ont présenté une évolution semblable à celle obtenue à 20°C.

D'autre part, les explants placés sur un milieu dépourvu d'extrait d'embryon de poulet se comportent de la même manière que ceux cultivés en présence de cette substance.

2. *Gonades cultivées en association avec tentacules et ganglions cérébroïdes.* — Chaque gonade est fragmentée en plusieurs tronçons cultivés selon le mode expérimental suivant :

— fragment isolé;
— fragment + 1 ganglion cérébroïde;
— fragment + 1 tentacule;
— fragment + 1 complexe tentacule-ganglion.

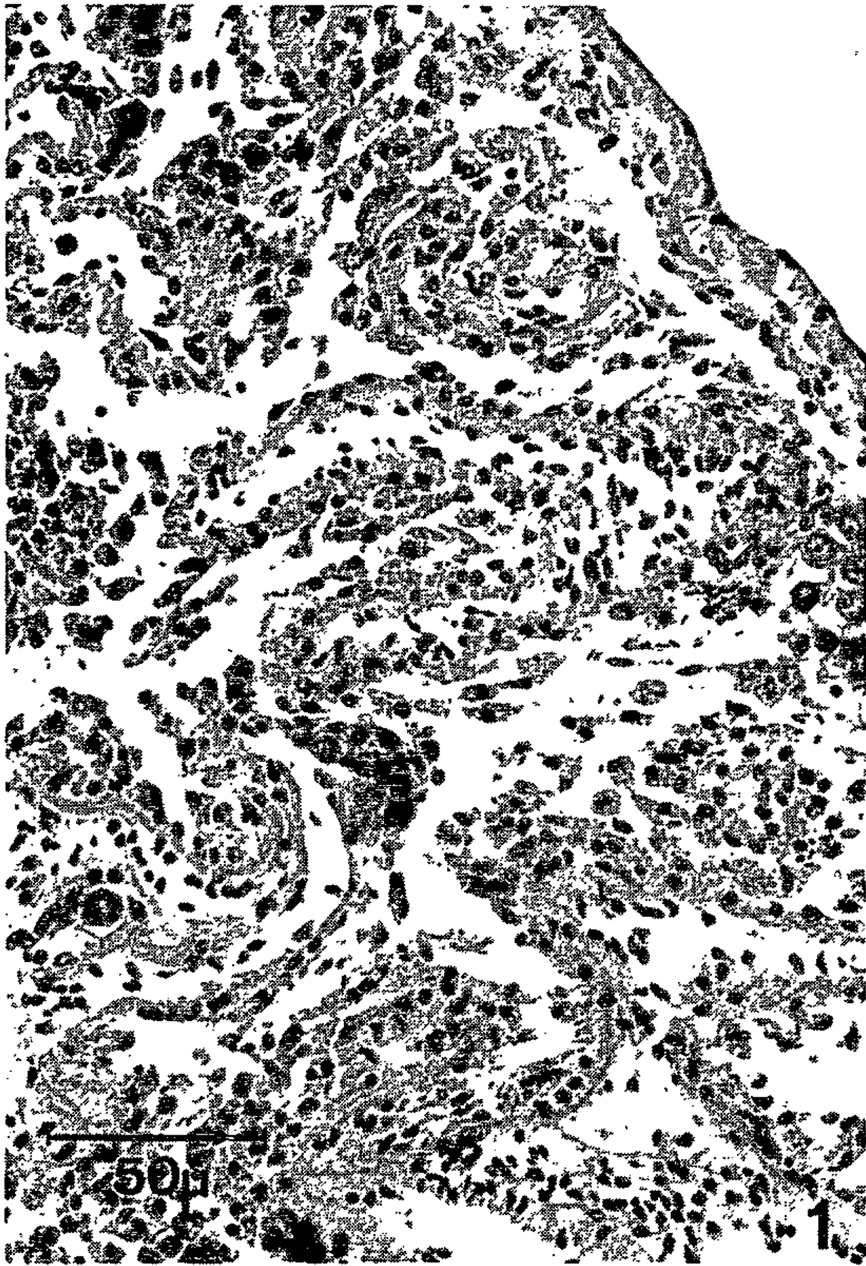
Explication de la Planche.

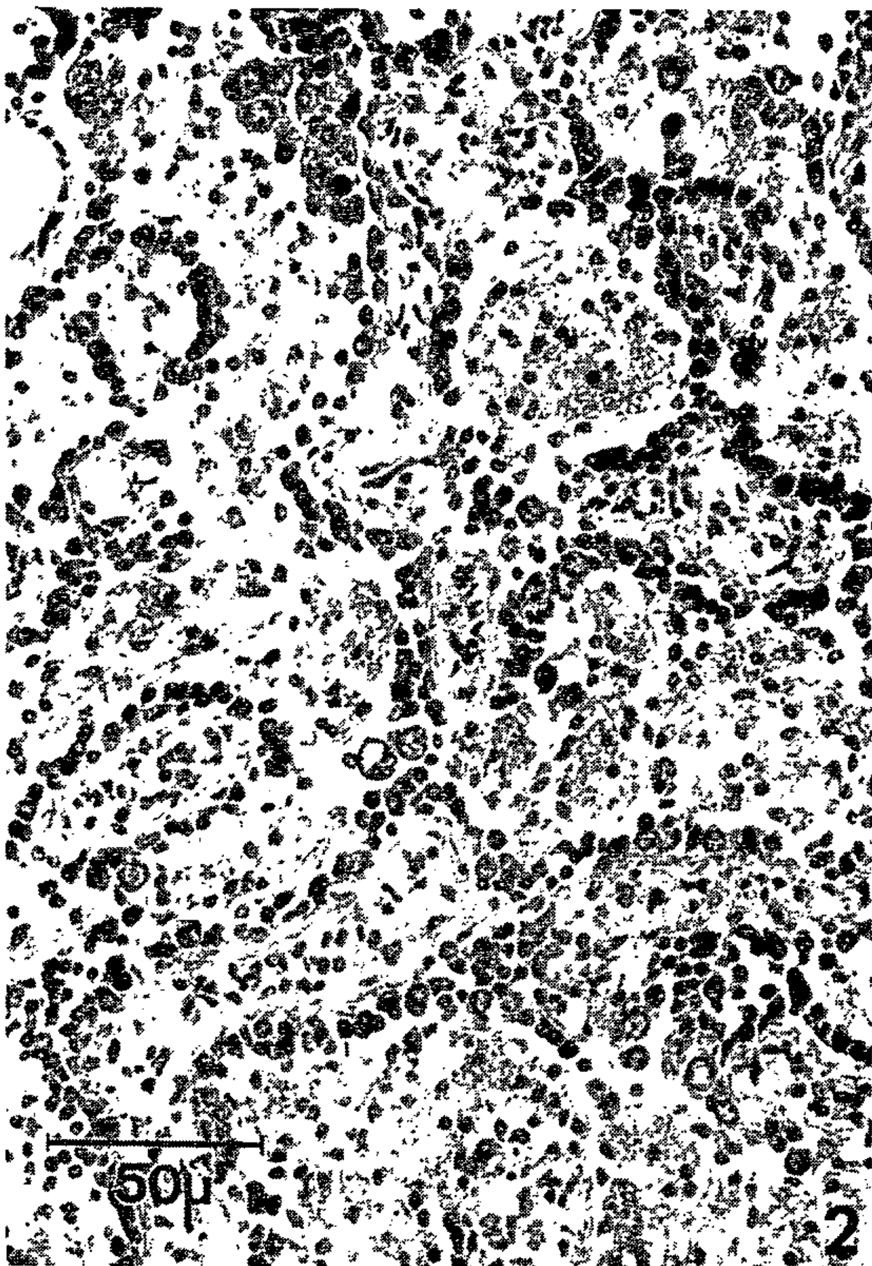
Fig. 1. — État de la gonade mâle au moment de la mise en culture. Présence de quelques résidus spermiens.

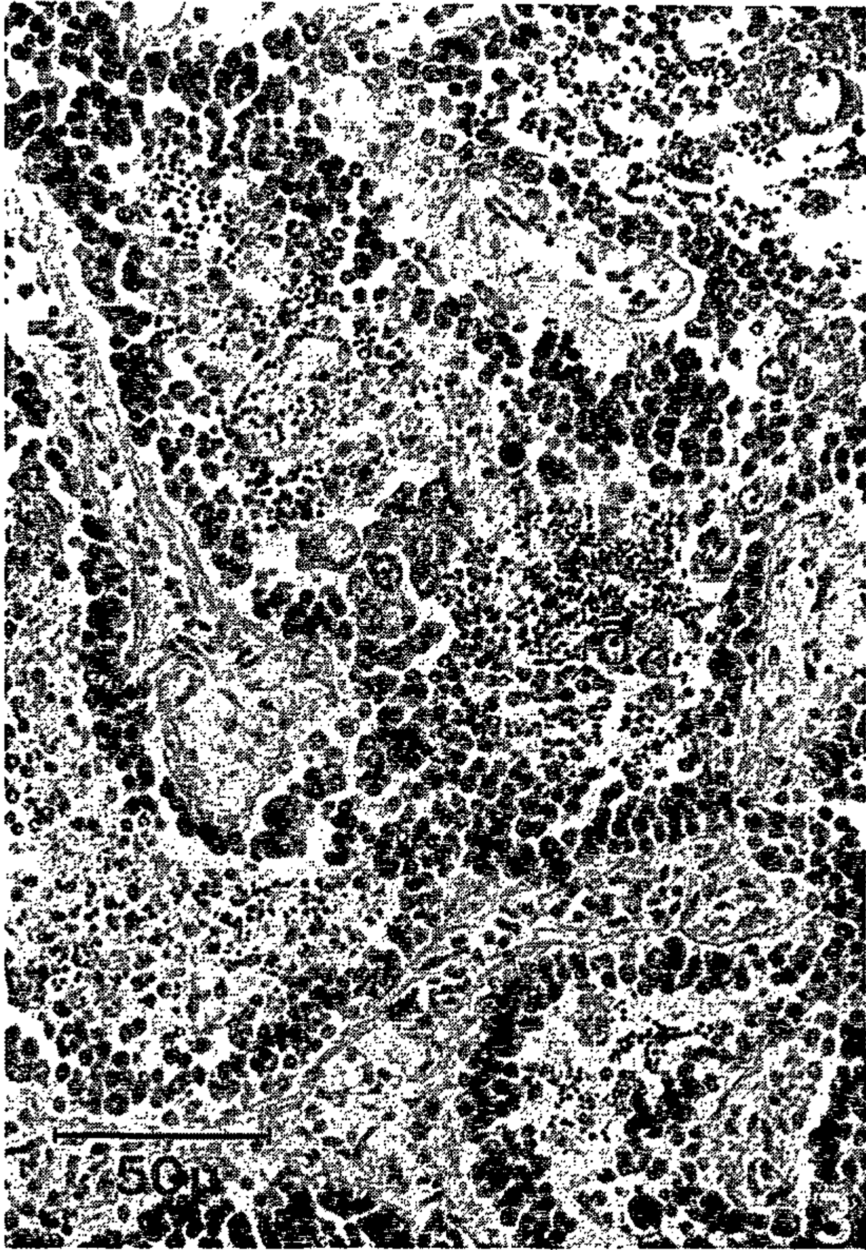
Fig. 2. — Gonade isolée (4 semaines de culture). Les tubules séminifères ne renferment que des spermatogonies et quelques spermatocytes.

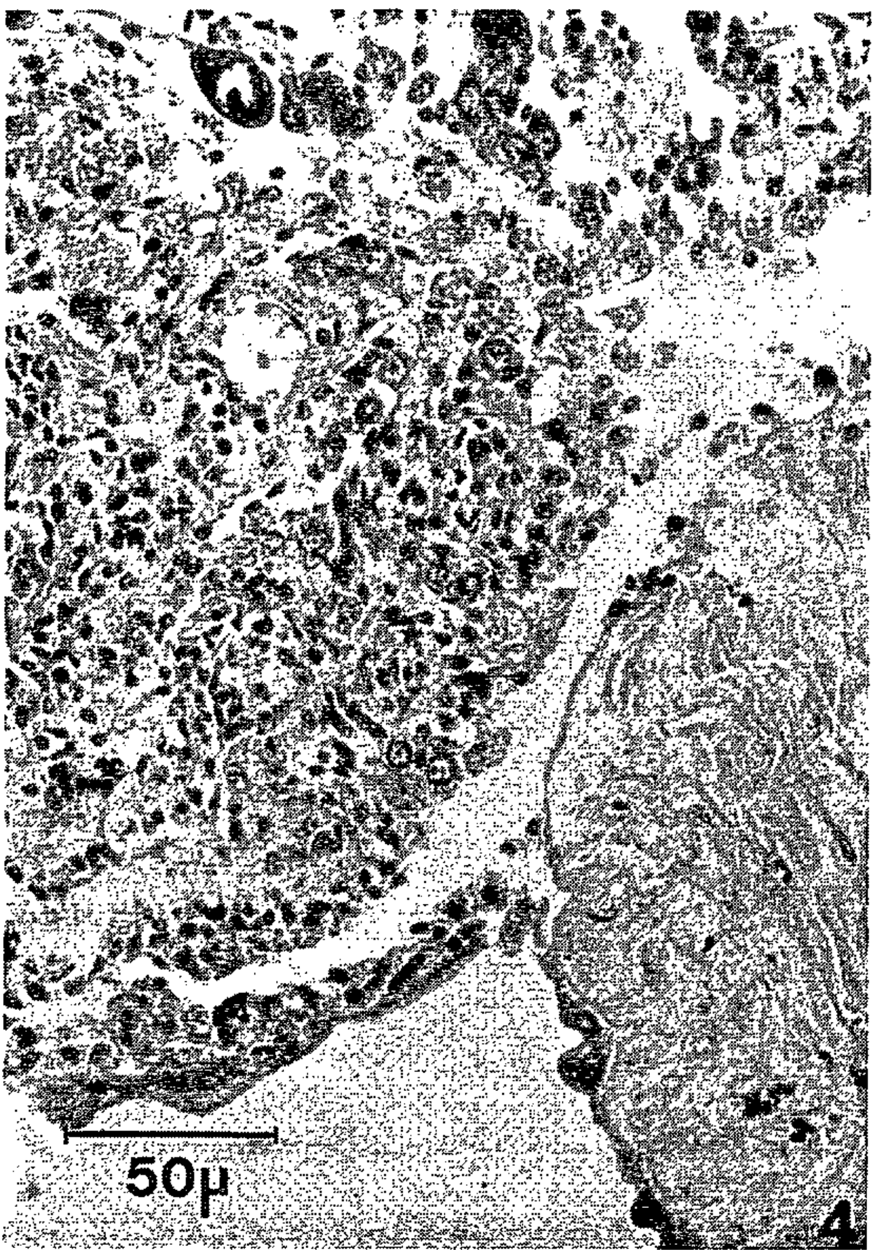
Fig. 3. — Association gonade-ganglion cérébroïde (un mois de culture). Présence de spermatozoïdes.

Fig. 4. — Association gonade-tentacule. Aucune spermatogenèse.


50µ
1


50µ
2


50µ


50µ
4

Les associations sont homologues, les organes étant prélevés sur le même individu.

Le temps de culture varie de 25 à 40 jours; deux séries de culture ont été réalisées.

Résultats. — Ils sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

Mitoses spermatogénétiques dans les diverses séries de cultures.

En période de	Témoin.	Gonade isolée.	Gonade en association avec ganglion.	Gonade en association avec tentacule.	Gonade en association avec gang. + tent.
Repos génital	—	+	+ +	—	—
Élimination des gamètes	—	—	— +	—	

—, aucune mitose; +, mitoses; + +, mitoses abondantes.

a. Rôle des ganglions cérébroïdes : Le fragment de gonade en période de repos renferme, au moment de l'explantation, des éléments germinaux quiescents et quelques résidus spermiens de la phase mâle précédente (*fig.* 1).

La gonade cultivée isolément présente une reprise d'activité génitale précoce (*fig.* 2); en association avec un ganglion cérébroïde, l'épithélium germinatif est plus actif, la spermatogenèse est plus abondante (*fig.* 3).

D'autre part, la présence d'un cerveau prélevé sur un individu en fin de reproduction entraîne, en absence de tentacules, une reprise d'activité plus précoce que dans le fragment isolé. En effet, alors qu'au bout de 15 jours l'épithélium germinatif de la portion de gonade isolée ne manifeste aucune activité, un fragment associé à un ganglion cérébroïde présente déjà des spermatocytes.

Les ganglions cérébroïdes interviennent sans doute comme stimulateurs des mitoses de la lignée mâle.

b. Rôle des tentacules : Les tentacules préviennent toute reprise d'activité génitale (*fig.* 4); l'association du complexe tentacule-ganglion cérébroïde avec une gonade prélevée en période de repos et en fin de reproduction a le même rôle inhibiteur sur la gamétogenèse mâle.

Il semblerait que la période de repos génital soit sous la dépendance de ce facteur inhibiteur dont la suppression entraîne une reprise d'activité sexuelle mâle precoce.

c. Dualité fonctionnelle des tentacules et des ganglions cérébroïdes : Le cycle génital de *P. vulgata* en phase mâle semble être contrôlé par deux facteurs antagonistes. En fin de gamétogenèse et durant le repos printanier, l'inhibition tentaculaire serait prépondérante et supplanterait la stimulation ganglionnaire. Le déclenchement de la spermatogenèse serait donc conditionné par la levée de l'inhibition tentaculaire permettant ainsi la

libération d'un facteur cérébral ayant un rôle dynamique sur les mitoses spermatogoniales.

Nous nous sommes assuré, en outre, que les gonades ne libéraient aucun facteur humoral. Des extraits gonadiques ajoutés au milieu de culture se sont révélés inefficaces; ils ne modifient pas l'évolution des explants. D'autre part, il n'existe pas d'influences réciproques entre les gonades des deux sexes associées; chaque fragment évolue d'une manière identique à celle du témoin isolé.

En conclusion, comme le montrent les premiers résultats obtenus en culture organotypique, il semble que la différenciation sexuelle de *Patella vulgata* soit contrôlée par des facteurs endocrines d'origine cérébrale et tentaculaire.

De nouvelles expériences sont en cours; elles portent en particulier sur le rôle joué par le complexe tentacule-cerveau au cours de la période de maturation.

Des précisions ultérieures seront également apportées sur l'évolution de la lignée femelle.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1089.
(2) *Nature*, 104, 1920, p. 373.
(3) *J. Mar. Biol. Ass.*, U. K., 15, 1928, p. 851.
(4) *Cahiers de Biologie marine* (sous presse).
(5) *Can. J. Zool.*, 42, 1964, p. 195.
(6) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5615.

(*Institut de Zoologie, Faculté des Sciences, 23, rue Gosselet, Lille, Nord.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Rôle de la* pars intercerebralis *et des* corpora cardiaca *sur la mélanisation chez* Locusta migratoria (*L.*). Note (*) de M. **Adrien Girardie** et Mlle **Mireille Cazal**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des expériences d'ablation et d'implantation de *corpora cardiaca* et de *pars intercerebralis* sur des larves grégaires de l'avant-dernier stade larvaire de *Locusta migratoria* mettent en évidence la production d'un facteur mélanisant par les cellules neurosécrétrices latérales du protocérébron. Les *corpora cardiaca* joueraient uniquement le rôle d'organe de réserve de cette neurohormone d'où l'effet assombrissant de leur implantation.

Plusieurs mécanismes endocriniens interviennent dans l'adaptation chromatique morphologique chez les Insectes : les *corpora allata* déterminent la pigmentation verte des Acridiens [(1) à (4)]; la glande de mue est responsable du brunissement des larves de *Cerura vinula* (5) et des embryons de *Locustana* et de *Locusta* (6); chez *Papilio xuthus* un facteur mélanisant est sécrété par le ganglion prothoracique sous le contrôle du cerveau [(7), (8)]; chez *Calliphora* [(9), (10), (11)] et chez *Bombyx* (12) la *pars intercerebralis* libère une hormone mélanogène; chez *Locusta migratoria*, la destruction des cellules neurosécrétrices du protocérébron entraîne une dépigmentation à la mue suivante (13).

Chez *Locusta*, la *pars intercerebralis* semble sécréter un facteur mélanisant, nous avons essayé de voir si la *pars* agit directement sur la synthèse de la mélanine ou par l'intermédiaire d'autres glandes endocrines. Nous savons que les glandes ventrales chez *Locusta* n'interviennent pas, durant la vie postembryonnaire, dans l'assombrissement cuticulaire, leur implantation et leur ablation étant sans effet sur la pigmentation de l'animal [(14), (15)]. La fonction chromatotrope des *corpora allata* se manifeste uniquement par le verdissement de la phase solitaire (4). Les *corpora cardiaca*, par contre, pourraient posséder la faculté de sécréter une hormone mélanisante comme le laissent supposer des expériences d'implantation (15). Nous avons repris cette étude des *corpora cardiaca* et de la *pars intercerebralis* pour préciser leur action sur la mélanisation. Nous avons utilisé des larves grégaires de *Locusta migratoria* de l'avant-dernier stade larvaire (stade IV) dont les conditions d'élevage ont déjà été décrites (14). Nos opérations pratiquées sur des animaux du jour 0 consistent en des destructions des cellules neurosécrétrices latérales de la *pars intercerebralis* (13), en des cardiacectomies et en des implantations à la pince ou à la seringue dans l'abdomen ou dans la tête de *pars intercerebralis*, de *corpora cardiaca* ou de complexes *pars intercerebralis-corpora cardiaca*.

1. *Résultats d'ablation de* corpora cardiaca. — La cardiacectomie réalisée sur l'avant-dernier stade larvaire se caractérise au stade V par des individus clairs dans une proportion de 17 %; à la mue imaginale, tous ces opérés

reprennent une pigmentation normale. Quand notre intervention provoque une dépigmentation, celle-ci ne se manifeste qu'au cours du stade suivant; l'effet est transitoire, les animaux récupérant, deux mues après l'opération leur pigmentation sombre caractéristique de la phase grégaire.

2. *Résultats d'implantation de* corpora cardiaca. — Par l'implantation de quatre paires de *corpora cardiaca* sur des larves au stade IV, nous obtenons à la mue suivante un assombrissement très net de la plupart des opérés et cet assombrissement persiste chez l'adulte.

	Stade V.		Stade VI.	
Pigmentation.	*n*.	%.	*n*.	%.
Sombre	14	70	14	70
Normale	6	30	6	30

n, nombre d'animaux.

L'analyse de ces résultats montre que l'implantation apporte un facteur mélanisant, ce facteur est encore présent au stade V car nous obtenons des adultes sombres. Les animaux sombres présentent un envahissement par du pigment noir de toute la surface du corps.

3. *Résultats d'implantation de* pars intercerebralis *et du complexe* pars intercerebralis corpora cardiaca. — Les implantations de quatre *pars intercerebralis* copient les résultats produits par greffes de *corpora cardiaca* mais avec un rendement nettement inférieur.

	Stade V.		Stade VI.	
Pigmentation.	*n*.	%.	*n*.	%.
Sombre	16	26	11	28
Normale	45	74	26	72

n, nombre d'animaux.

La *pars intercerebralis* induit l'assombrissement des larves et des adultes, elle sécréterait une neurohormone agissant sur la synthèse des pigments mélaniques. Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons réalisé des implantations simultanées de quatre *pars intercerebralis* et de quatre paires de *corpora cardiaca.*

	Stade V.		Stade VI.	
Pigmentation.	*n*.	%.	*n*.	%.
Sombre	18	57	12	71
Normale	14	43	5	29

Par rapport à l'expérience précédente, nous doublons le rendement d'individus assombris (les χ^2 entre les populations expérimentales V et VI étant respectivement 7,50 et 7,05).

On admet généralement que les *corpora cardiaca* jouent le rôle d'organe de réserve de la neurosécrétion issue des cellules neurosécrétrices protocérébrales tout en étant doués d'une sécrétion propre. Les implantations de corps paracardiaques paraissent plus actives que les greffes de *pars*

intercerebralis, ce résultat serait dû soit à l'effet mélanisant de la neurosécrétion accumulée dans les *corpora cardiaca*, soit à l'effet combiné de cette neurosécrétion et d'une hormone sécrétée par les corps paracardiaques. Pour nous permettre de choisir entre ces deux hypothèses, nous avons effectué des destructions localisées de la *pars intercerebralis*.

4. *Résultats d'électrocoagulation des cellules latérales du protocérébron.* — Par la destruction des cellules neurosécrétrices latérales sur 23 larves du stade IV, nous obtenons une dépigmentation de ces 23 larves au stade V. Deux de ces animaux sont parvenus au stade adulte en conservant leur dépigmentation alors que les autres sont morts au stade V.

L'électrocoagulation des cellules neurosécrétrices latérales de la *pars intercerebralis* en présence des *corpora cardiaca* entraîne lors de la mue suivante une dépigmentation permanente. Cette intervention a donc eu pour effet de supprimer la source de l'hormone mélanisante. La cardiacectomie, par contre, provoque une dépigmentation transitoire qu'on peut attribuer à une déficience temporaire du facteur mélanisant sans suppression de sa source. Cet effet passager de la cardiacectomie s'explique par l'élimination du stock de neurohormones contenu dans les *corpora cardiaca*, ceci vérifie l'hypothèse classiquement admise considérant les corps paracardiaques comme des organes de réserve des neurohormones issues de la *pars intercerebralis*. L'action observée des *corpora cardiaca* par leur implantation se comprend par l'apport massif de neurosécrétion accumulée dans ces organes.

L'hypothèse qui nous paraît la plus vraisemblable est celle de l'élaboration d'une hormone mélanotrope par les cellules neurosécrétrices latérales de la *pars intercerebralis*, transportée par les nerfs cardiaques jusqu'aux *corpora cardiaca* où elle s'accumule avant d'être libérée dans le milieu interne.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) I. G. Weed-Pfeiffer, *Anat. Rec.*, 84, 1942, p. 486.
(2) P. Joly, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, 1362-1364.
(3) P. Joly, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1054.
(4) L. Joly, *Thèse*, Strasbourg, 1960, 103 pages.
(5) D. Buckmann, *J. Ins. Physiol.*, 3, 1959, p. 159-189.
(6) B. M. Jones, *J. Exp. Biol.*, 33, 1956, p. 685-696.
(7) T. Hidaka, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1682-1685.
(8) T. Hidaka, *J. Fac. Sc. Univ. Tokyo*, 9, 1961, p. 223-261.
(9) G. Fraenkel, *Proc. Zool. Soc. Lond.*, 87, 1935, p. 893-904.
(10) G. Fraenkel et C. Hsiao, *Science*, 138, 1962, p. 27-29.
(11) G. Fraenkel et C. Hsiao, *Science*, 141, 1963, p. 1057-1058.
(12) T. Hashigushi, N. Yoshitake et N. Takahashi, *Nature*, 206, 1965, p. 215.
(13) A. Girardie, *J. Ins. Physiol.*, 10, 1964, p. 599-609.
(14) M. C. Strich-Halbwachs, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 1, 1959, p. 483-470.
(15) G. B. Staal, *Veeam und Zonen*, Wageningen, 1961, 125 pages.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences,
12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin
et Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences,
chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Production d'ondes en forme d'électro-encéphalogramme au moyen d'un modèle électrochimique.* Note (*) de MM. **Pierre Carricaburu** et **Michel Benaïm**, présentée par M. Léon Binet.

Les physiologistes ont depuis longtemps cherché à réaliser des modèles permettant de reproduire les phénomènes biologiques et ainsi de les mieux étudier. On connaît les différents types de nerfs artificiels de Lillie, d'Akiyama, etc. qui reproduisent différents aspects de l'influx nerveux. Les processus périodiques ont eux aussi, donné lieu à la réalisation de modèles. Citons particulièrement le modèle de battement cardiaque de Van der Pol et Van der Marc (1) et les modèles électrochimiques de Franck (2) reproduisant, d'une façon d'ailleurs assez grossière, certains potentiels périodiques.

Nous avons cherché à améliorer ce dernier type de modèle en augmentant le nombre des éléments oscillants. En effet, dans le modèle de Franck, on se trouve en présence d'un groupe de 10 oscillateurs à relaxation au maximum et les potentiels d'action ainsi produits ont une belle régularité qui ne rappelle que d'assez loin les tracés électro-encéphalographiques.

Dispositif expérimental. — Nos expériences utilisent un groupe de 22 neurones artificiels de Batcheldor (3) modifiés successivement par P. Carricaburu (4) et M. Benaïm (5). On connaît la très grande facilité avec laquelle ce type de nerf entre en oscillation (6). D'autre part, en agissant sur la composition du liquide entourant le nerf, on peut modifier très progressivement ses propriétés.

Nous avons construit une cuve cylindrique de « plexiglas » de 35 mm de diamètre et 30 mm de hauteur. Le fond de la cuve est percé de 22 trous régulièrement disposés dans lesquels sont placés des fragments de fil de fer de 2 mm de diamètre. L'étanchéité est assurée par collage. Les fils de fer pénètrent dans la cuve d'environ 8 à 10 mm, ils dépassent à l'extérieur d'une longueur égale. Dans la cuve sont versés 20 cm^3 de la solution suivante :

Eau oxygénée à 110 volumes	50 cm^3
Solution de complexon à 5 % (acide éthylènediamine tétraacétique)	2 cm^3
Solution d'acétate de potassium à 10 %	1 cm^3
Eau ... q. s. p.	100 cm^3

A cette solution est ajoutée goutte à goutte une quantité convenable d'acide sulfurique. La cuve de « plexiglas » est placée dans un bécher contenant une solution aqueuse de sulfate ferreux, de façon à établir un couplage électrique entre les différents fils de fer. Enfin deux fils de platine sont plongés respectivement dans les solutions intérieure et extérieure et les potentiels d'action sont recueillis entre eux.

Il s'établit entre les deux électrodes de platine une différence de potentiel continue qu'on compense au moyen d'une source continue réglable. Les ondes produites par le système sont finalement enregistrées, sans amplification préalable, au moyen d'un oscillographe électromagnétique.

Résultats expérimentaux. — La quantité d'acide ajoutée, c'est-à-dire le pH, exerce une influence primordiale. Sans acide, le nerf de Batcheldor

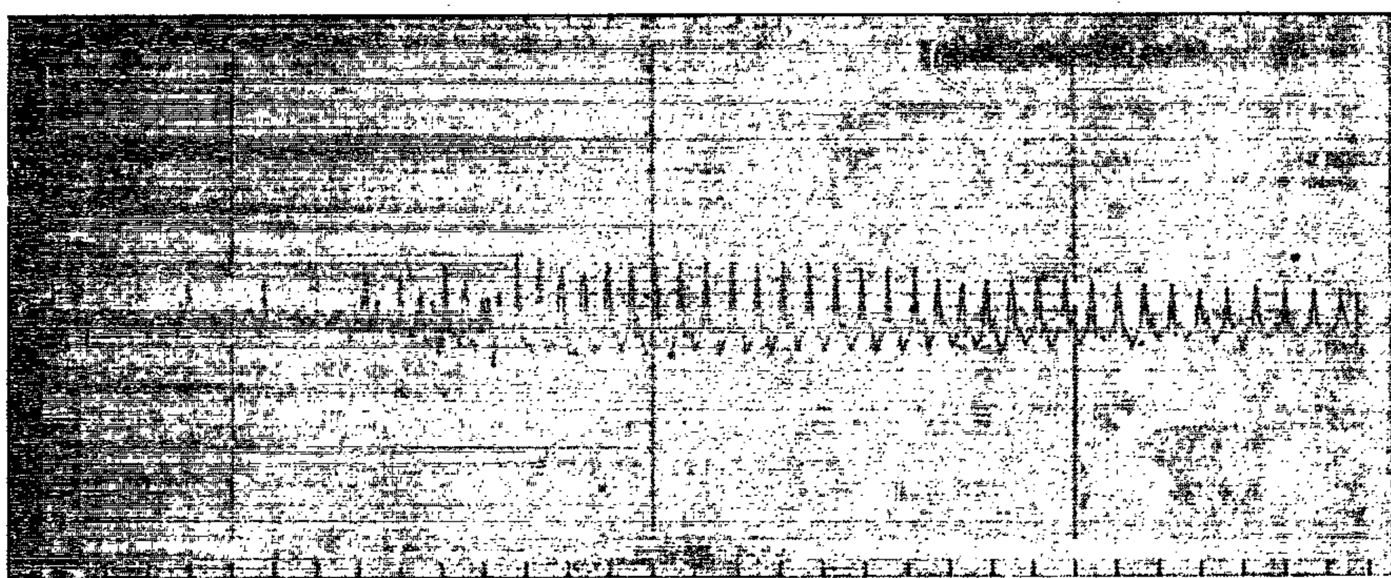


Fig. 1. — Ondes β et α.
En abscisse est porté le temps en secondes.

est inexcitable et le système ne fournit aucune onde. Pour une quantité convenable d'acide, le nerf devient excitable mais sans osciller spontanément. Une nouvelle addition d'acide fait apparaître les oscillations. Il se produit un couplage entre les différents neurones qui, en raison d'une

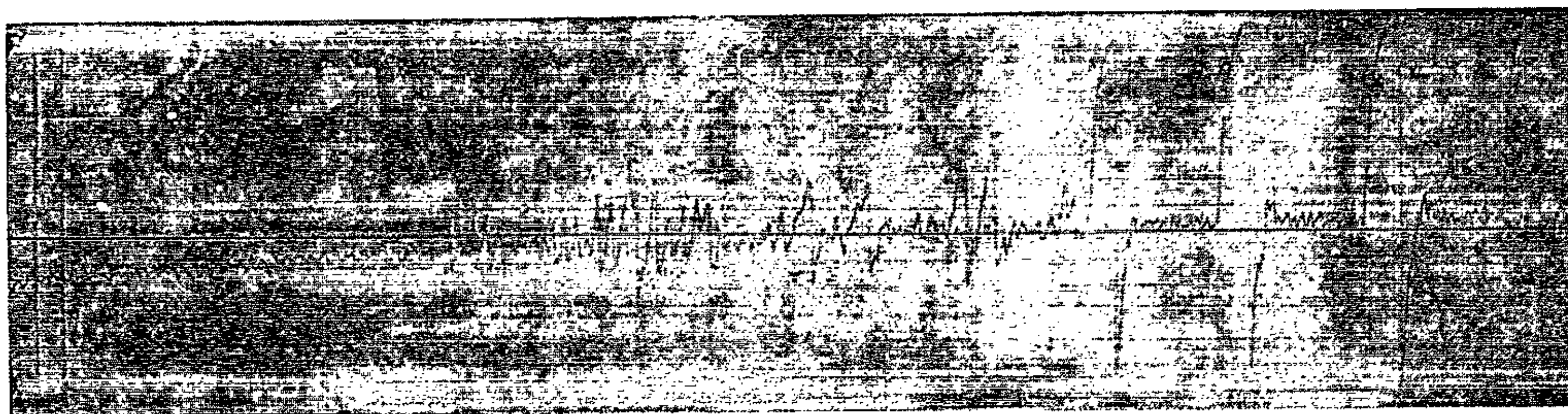


Fig. 2. — Synchronisation progressive avec apparition d'ondes δ.
Même échelle que la figure 1.

part de leur longueur légèrement différente de l'un à l'autre, d'autre part de légères variations dans la structure métallographique, n'oscillent pas rigoureusement de la même façon.

Quoi qu'il en soit, on recueille des ondes formées par la superposition des potentiels d'action des différents nerfs, ondes dont la forme et la pseudo-période varient considérablement d'une expérience à l'autre. La figure 1 est un enregistrement typique. La première partie du tracé est occupée par une onde d'aspect irrégulier, de faible amplitude, de fréquence relativement élevée. La seconde partie, au contraire, montre une onde

d'amplitude beaucoup plus élevée, de fréquence plus basse et d'aspect beaucoup plus régulier. On notera la modulation pseudo-sinusoïdale de l'amplitude. Sur d'autres enregistrements nous avons obtenu cette même onde modulée en fuseaux typiques. On notera la ressemblance surprenante de ces deux ondes avec les tracés bien connus des ondes β et α de l'E.-E.-G. Dans le cas présent, on est passé de l'onde β à l'onde α sans raison évidente. On obtient souvent l'inverse, c'est-à-dire le passage brusque de l'onde α à l'onde β.

La figure 2 est un enregistrement tout à fait caractéristique. On note tout d'abord une onde irrégulière, de faible amplitude, superposable à l'onde d'endormissement de l'E.-E.-G. Puis apparaissent des bouffées d'ondes en fuseau et des ondes de haut voltage. Enfin la dernière partie du tracé ne laisse pas de faire penser à des ondes δ. Cet enregistrement a été obtenu en laissant le système osciller seul. Il semble que la diminution de la concentration d'acide qu'entraîne la réaction chimique conduise à une diminution de l'excitabilité des neurones et à une meilleure synchronisation entre eux.

Les nombreux autres enregistrements que nous avons effectués nous ont montré encore d'autres tracés semblables à ceux de l'E.-E.-G. D'une façon générale, on n'obtient jamais deux enregistrements rigoureusement superposables, bien qu'on reconnaisse presque toujours les mêmes *patterns*. Il ne nous paraît pas dénué d'intérêt de souligner l'extrême richesse de forme des ondes produites par un dispositif aussi simple.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) B. Van der Pol et J. Van der Marc, *Onde électrique*, 7, 1928, p. 365-392.
(2) U. Franck et L. Meunier, *Z. Naturfsch.*, 8 *b*, 1953, p. 396-406.
(3) K. J. Batcheldor, *J. Physiol. London*, 148, 1959, 2 pages.
(4) P. Carricaburu, *Arch. orig. C. N. R. S.*, juillet 1965.
(5) M. Benaïm, *Arch. orig. C. N. R. S.*, octobre 1965.
(6) P. Carricaburu et M. Gobert, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 155-157.

(*Laboratoire de Biophysique,*
10, *rue Michelet, Faculté de Médecine d'Alger*).

BIOCHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Aspect électronique de la programmation par le DNA viral ou le RNA viral.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Selon le milieu cellulaire infecté et les p. b. n. l. accepteurs du DNA (ou RNA) viral, il peut y avoir : 1° soit incorporation des nucléotides cellulaires dans les oligo-DNA (ou RNA) du virus pour la multiplication de ce virus; 2° soit la synthèse anarchique de DNA (ou RNA) contenant seulement les nucléotides cellulaires, mais dont le DNA (ou RNA) du virus est le programmateur (tumeurs).

Le fait que le phage T_2 a un DNA contenant une de ses deux pyrimidines légèrement différente de la pyrimidine naturelle a permis d'établir le mécanisme possible par lequel le DNA phage impose son programme pour la synthèse de DNA phage au lieu de DNA cellulaire. Le DNA phage est, en entrant dans la cellule bactérienne, fractionné à l'aide de la désoxyribonucléase cellulaire en oligo-DNA dont chacun sert de « primer » pour la reconstitution d'un DNA phage à l'aide des désoxyribonucléotides cellulaires. Du point de vue de la Chimie électronique, le fait que les molécule G-5 HMC possèdent chacune un p. b. n. l. accepteur par rapport au p. h. n. o. de chaque molécule A-T suffit pour l'incorporation de A-T dans les oligo-DNA donnant la séquence $(AT + AT)/G\text{-}5\ HMC = 2$. Ce DNA phage « programme » aussi le *m*-RNA pour la synthèse de protéines spécifiques du phage ([1]).

La multiplication du phage comprend deux phases : 1° la division du DNA phage en oligo-DNA à l'aide de la désoxyribonucléase; 2° la synthèse de DNA phage à partir de chacun de ses oligo-DNA et des désoxyribonucléotides bactériennes.

De façon similaire on doit considérer comment peuvent varier ces facteurs lorsqu'un DNA viral ou un RNA viral, pénètrent dans une cellule animale ou végétale.

1. Virus a DNA. — Lorsque le DNA viral va pénétrer dans la cellule on peut envisager deux possibilités selon qu'il puisse être dissocié par la désoxyribonucléase cellulaire ou qu'il reste intact dans le milieu cellulaire.

1° *Le DNA viral est dissocié en oligo-DNA par la désoxyribonucléase cellulaire.* — Il faut alors que chaque oligo-DNA soit déterminant pour la synthèse de DNA viral. Il suffit pour cela que l'un au moins de ses Pu-Py ait un p. b. n. l. accepteur par rapport au p. h. n. o., soit de A-T, soit de G-C.

La séquence du DNA résultant sera 2 si le p. h. n. o. est celui de A-T, elle sera de 1/2 si c'est celui de G-C.

Si le DNA viral possède deux bases différentes des bases puriques et pyrimidiques naturelles, il se peut alors que ce DNA viral ait, d'une part un p. b. n. l. accepteur pour les électrons du p. h. n. o. de A-T et, d'autre

part, un p. b. n. l. accepteur de ceux du p. h. n. o. de G-C. Les DNA résultants synthétisés à partir des oligo-DNA du virus seront de séquence I.

2° *Le DNA viral n'est pas dissocié par la désoxyribonucléase cellulaire.* — Il doit arriver que le DNA viral ne soit pas dissocié lors de son entrée dans la cellule, par la désoxyribonucléase cellulaire. Ceci parce que la cellule infectée est pauvre en enzyme, ou bien parce que le DNA viral est inattaquable par cette enzyme.

La première cause peut intervenir parce que la cellule se trouve à un stade de son métabolisme où elle élabore peu de désoxyribonucléase ou alors pour des raisons pathologiques.

La seconde cause laissant le DNA viral intact est sans doute due à ce que des liaisons intermoléculaires entre les plans Pu-Py rendent ce DNA très stable. Ainsi des liaisons π peuvent se produire entre des plans Pu-Py consécutifs où l'un possède un p. b. n. l. accepteur par rapport au p. h. n. o. de son voisin.

De même, si le DNA viral est un DNA-M^{+n}, où le cation métallique intermédiaire M^{+n} a la possibilité de former des complexes de coordination supérieur à 4.

Le DNA viral restant intact dans la cellule infectée ne va pas permettre la multiplication du virus. Il peut cependant perturber le métabolisme de la cellule infectée, s'il a des p. b. n. l. accepteurs par rapport aux électrons occupant les p. h. n. o. du DNA cellulaire.

a. Le DNA viral ne possède qu'un seul de ses deux p. b. n. l. qui soit accepteur, soit par rapport au p. h. n. o. de A-T ou à celui de G-C. Ces désoxyribonucléotides triphosphates venant se lier par des liaisons π à seulement celles des molécules qui possèdent un p. b. n. l. accepteur ne peuvent se lier entre elles par des liaisons diesters. Il n'y aura pas formation de DNA résultant et le virus sera bloqué, donc inactif.

b. Le DNA viral a ses deux p. b. n. l. accepteurs, l'un par rapport au p. h. n. o. de A-T et l'autre par rapport à celui de G-C. A chaque molécule Pu-Py du DNA viral viendront se lier par des liaisons π une désoxyribonucléotide. Entre ces désoxyribonucléotides triphosphates peuvent se former des liaisons diesters avec départ de PP ([2]).

Le DNA viral s'identifie alors au DNA déterminant dans la mitose cellulaire normale, c'est *lui alors qui impose son code.*

Deux cas peuvent alors se présenter :

1° Les p. b. n. l. du DNA viral ont une énergie qui les situent entre les p. h. n. o. du DNA cellulaire et les p. b. n. l. du DNA déterminant dans la mitose. Les électrons du p. h. n. o. ont tendance à tomber sur le niveau de plus basse énergie tombent électivement sur les p. b. n. l. du DNA déterminant cellulaire. Le DNA viral ne provoque que la synthèse d'un peu de DNA aberrant sans perturber beaucoup le métabolisme cellulaire.

2° Les p. b. n. l. de DNA viral sont d'énergie plus basse que ceux du DNA déterminant naturel de la mitose cellulaire, alors les dpApT et dpGpC viennent se lier aux Pu-Py du DNA viral. Il se synthétise ainsi à l'aide de liaisons diesters entre ces désoxynucléotides triphosphates un DNA résultant dont les A-T et G-C sont disposés selon le code du DNA viral. Les désoxynucléotides cellulaires ont ainsi été programmés selon le code du DNA viral. Le DNA résultant n'est pas identique au DNA viral puisqu'il n'est pas constitué par les nucléosides de même nature chimique. Le DNA résultant pourra être identique au DNA cellulaire si le DNA viral et le DNA cellulaire ont la même longueur et la même séquence.

Si la disposition des plans A-T et G-C est la même dans le DNA résultant que dans le DNA cellulaire normal, le code sera donc le même, d'où le *m*-RNA porteur du même programme provoquera la synthèse de protéines qui seront les protéines cellulaires. Cependant le temps de programmation n'étant plus contrôlé, il se produira des mitoses anarchiques dont le mécanisme rappelle celui des *tumeurs*.

Mais le plus souvent, le DNA viral a un code différent de celui du DNA de la cellule infectée. Le DNA résultant sera donc composé des désoxyribonucléotides cellulaires, mais ceux-ci étant disposés selon le code du DNA viral. Ce DNA résultant est différent du DNA viral chimiquement et du DNA cellulaire au point de vue programme. D'où le *m*-RNA transmettra un programme différent du code normal pour la synthèse des protéines. Ces protéines synthétisées seront étrangères au métabolisme cellulaire.

De plus, le DNA restant intact peut être propagé vers d'autres cellules où il continue à programmer de façon anarchique le métabolisme cellulaire. Ce phénomène est comparable à celui des métastases dans le *Cancer*.

2. Virus a RNA. — Le virus à RNA ne doit posséder qu'une seule sorte de RNA. Pour certains virus, il s'agit d'un RNA à une seule chaîne de polynucléotides. Pour d'autres, le RNA est composé de deux chaînes enroulées en hélice (double stranded).

1° Le RNA viral à une seule chaîne peut, dans la cellule infectée, prendre la place du *m*-RNA cellulaire en se fixant électivement à une chaîne de polyribosomes. Alors ce RNA viral impose son code dans la synthèse des protéines. Donc les AA $\sim$ sRNA viennent se disposer le long du RNA selon le programme de la protéine virale.

2° Le RNA viral à double chaînes doit être scindé en oligo-RNA qui, lorsqu'ils ont des p. b. n. l. accepteurs des électrons occupant les p. h. n. o. de A-U ou G-C, peuvent incorporer ces derniers pour la production d'autant de virus qu'il y a d'oligo-RNA dissociés à partir du RNA virus.

3° Il faut aussi envisager le cas où le RNA viral ne peut être attaqué par la ribonucléase, pour les mêmes raisons que le DNA viral ne pouvait être attaquable par la désoxyribonucléase. Alors le RNA s'il possède

des p. b. n. l. accepteurs par rapport aux p. h. n. o. des A-U et G-C cellulaires va provoquer la synthèse d'un RNA résultant ne contenant que des A-U et des G-C mais disposés selon le code du RNA viral.

Si le RNA viral et le *m*-RNA cellulaire ont la même longueur et le même programme de façon que les A-U et G-C soient disposés comme dans le *m*-RNA cellulaire, alors les protéines synthétisées selon le code de la cellule seront les protéines cellulaires. Cependant le mécanisme n'étant plus contrôlé, cette synthèse pourra être activée et la cellule hypertrophiée.

Si le RNA résultant et le *m*-RNA n'ont pas le même programme à transmettre, les protéines synthétisées seront étrangères au métabolisme, ce qui amènera la dégénérescence de la cellule.

4° Si pour une raison pathologique ou fortuite, le RNA viral pouvait pénétrer à travers la membrane nucléaire dans le noyau, il ne pourrait pas être dissocié par la désoxyribonucléase.

Ce RNA viral intact peut avoir des p. b. n. l. accepteurs pour les électrons occupant les p. h. n. o. de A-T et G-C du DNA cellulaire.

Dans de telles circonstances le RNA viral peut agir comme un DNA viral et provoquer la synthèse de DNA résultant programmé selon le code de ce RNA viral. Le mécanisme d'action de ce RNA viral dans le noyau est comparable à celle d'un DNA viral.

Ce fait permet de comprendre qu'alors que l'action du RNA viral dans le protoplasma ne donnait que des accidents cellulaires localisés, pouvait, en cas de perméabilité de la membrane nucléaire, provoquer une anarchie analogue au cancer.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6475.
(2) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3494.

(45, *boulevard Murat, Paris*, 16e.)

HISTOCHIMIE. — *Déficit en glucose-6-phosphate déshydrogénase érythrocytaire : étude histochimique de la muqueuse duodénale* [1]. Note (*) de MM. **Maurice Lamy**, **J. Jos**, **R. Malassenet** et **J. Frezal**, présentée par M. Robert Debré.

Un déficit en glucose-6-phosphate déshydrogénase érythrocytaire (G-6-P-D) a été mis en évidence chez un enfant originaire d'Afrique du Nord. L'anomalie enzymatique a été retrouvée dans la muqueuse intestinale prélevée par biopsie-aspiration. Les auteurs soulignent à ce propos les différences dans la répartition de l'anomalie enzymatique selon les variétés de déficit en G-6-P-D. Chez les sujets de race noire, le déficit enzymatique ne porte que sur les hématies.

Chez les sujets de race blanche, il existe dans d'autres tissus et en particulier dans la muqueuse intestinale.

L'étude histochimique d'une biopsie duodénale chez un enfant atteint d'un déficit en glucose-6-phosphate déshydrogénasé érythrocytaire a permis de retrouver le déficit enzymatique dans la muqueuse duodénale.

Un déficit en glucose-6-phosphate déshydrogénase (G-6-P-D) a été mis en évidence dans un fragment de muqueuse intestinale. Le fragment a été prélevé par biopsie-aspiration chez un enfant âgé de 10 ans, originaire d'Afrique du Nord et qui ne souffrait d'aucun trouble clinique ou hématologique. L'anomalie enzymatique érythrocytaire a été découverte au cours d'une étude systématique.

Étude enzymatique des globules rouges. — Les activités de la G-6-P-D et de la 6-phosphogluconate déshydrogénase (6-P-G-D) des globules rouges ont été déterminées selon la technique de W. H. Zinkham [2]. Dans le groupe des témoins normaux, qui comprenait 50 sujets bien portants, les dosages de l'activité enzymatique pour 100 ml de globules rouges ont donné les taux suivants : 157 ± 30 unités pour la G-6-P-D, 84 ± 24 unités pour la 6-P-G-D. Chez l'enfant atteint, les taux d'activité, déterminés à deux reprises, étaient de 29 et 7 unités pour la G-6-P-D et de 89 et 63 unités pour la 6-P-G-D. En revanche, deux sœurs de cet enfant avaient des activités enzymatiques érythrocytaires normales (152 et 192 unités pour la G-6-P-D, 86 et 108 unités pour la 6-G-P-D).

Étude histochimique. — Des biopsies de la muqueuse du duodénum distal ont été recueillies à l'aide de la sonde de L. L. Brandborg, C. E. Rubin et W. E. Quinton [3]. Les fragments ont été immédiatement congelés à basse température. Des coupes de 8 μ ont été obtenues dans le cryostat de Harris à — 18°. Elles ont été montées sur lamelles et incubées à 37°, pendant 1 h, dans la solution suivante (A) : tampon Tris 0,07 M; pH 7,4; Cl_2Mg, 0,005 M; NADP, 0,4 mg/ml; tétranitro BT, 0,2 mg/ml; glucose-6-phosphate (sel disodique), 0,001 M. Des préparations incubées dans une solution identique mais sans glucose-6-phosphate ont servi de témoin.

Les réactions histochimiques ont été contrôlées par l'incubation simultanée dans le même godet (Columbia Jar) de coupes d'intestin normal et de coupes provenant de la biopsie duodénale du garçon atteint. D'autres activités histoenzymatiques ont été également recherchées : celles de la 6-P-G-D en substituant dans la solution A le glucose-6-phosphate par le 6-phosphogluconate (sel de sodium), la déshydrogénase isocitrique par



Fig. 1. — Glucose-6-phosphate déshydrogénase chez un témoin normal. L'activité est forte dans l'épithélium superficiel qui tapisse les parois des villosités. (G × 250.)

la méthode de T. Ogata et M. Mori ([4]) et la 3-phosphoglycéraldéhyde déshydrogénase par la technique de S. R. Himmelhoch et M. J. Karnovsky([5]).

Résultats. — Dans le duodénum normal, l'activité de la G-6-P-D est très forte et se localise au pôle apical des cellules à bordure en brosse qui tapissent les parois des villosités. La réaction est très faible dans les cryptes. Elle est nulle dans le chorion (*fig.* 1). L'activité de l'isocitrate et de la 3-phosphoglycéraldéhyde déshydrogénases est également très forte dans l'épithélium superficiel. Celle de la 6-P-G-D est plus faible.

Chez l'enfant atteint, l'étude histo-enzymatique révèle une activité très faible de la G-6-P-D (*fig.* 2). Les réactions de la 3-phosphoglycéraldéhyde, de l'isocitrate et de la 6-phosphogluconate déshydrogénases sont apparemment normales.

Ainsi, les réactions histochimiques peuvent contribuer à préciser la répartition de l'anomalie enzymatique. Il existe, en effet, plusieurs variétés



Fig. 2. — Glucose-6-phosphate déshydrogénase chez l'enfant atteint du déficit enzymatique érythrocytaire. La réaction est très faible. (G × 250.)

de déficit en G-6-P-D qui se distinguent par la distribution géographique et raciale, la répartition cellulaire du trouble et la gravité de la maladie. Dans la forme communément observée chez les noirs, l'activité enzymatique dans les érythrocytes représente environ 15 % de la normale. Le trouble n'a pas été retrouvé dans les autres tissus à l'exception du cristallin [6]. Chez les mutants de race blanche, l'activité enzymatique est très diminuée dans les érythrocytes et le déficit a été retrouvé, quoique à un moindre

degré, dans d'autres tissus (téguments, foie, leucocytes et plaquettes) ([7]). Le présent travail démontre que l'anomalie enzymatique affecte aussi la muqueuse duodénale.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

([1]) Travail réalisé avec l'aide de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale et du National Institute of Health (Grant HD 00320-05).

([2]) W. H. Zinkham, *Pediatrics*, 23, 1959, p. 18.
([3]) L. L. Brandborg, C. E. Rubin et W. E. Quinton, *Gastro-enterology*, 37, 1959, p. 1.
([4]) T. Ogata et M. Mori, *J. Histochem. Cytochem.*, 12, 1964, p. 171.
([5]) S. R. Himmelhoch et M. J. Karnovsky, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 573.
([6]) W. H. Zinkham, *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 109, 1961, p. 206.
([7]) J. W. Harris, *The Red Cell*, Harvard University Press, Cambridge, 1963, p. 274.

(*Clinique de Génétique médicale de la Faculté de Médecine,*
et *Unité de Recherches I. N. S. E. R. M., U-12,*
Hôpital des Enfants-Malades,
149, *rue de Sèvres, Paris,* 15e.)

PHYTOCHIMIE. — *Sur les flavonoïdes du bois d'*Intsia bijuga *O. Ktze et leur intérêt chimiotaxinomique.* Note (*) de Mme **Anna Rabcewicz-Wojcicka** et M. **Jacques Massicot**, présentée par M. Roger Heim.

Après extraction du bois d'*Intsia bijuga* à l'éther et chromatographie sur poudre de bois Solka-Flock, on isole la robinétine (pentahydroxy-3.7.3'.4'.5' flavone) et la myricétine (hexahydroxy-3.5.7.3'.4'.5' flavone) avec un rendement qui est respectivement de 0,40 et 0,57 % par rapport au poids de bois. L'absence de catéchines dans cette espèce permet probablement de différencier chimiquement les genres *Intsia* et *Afzelia*.

Les deux genres *Intsia* et *Afzelia* (Césalpiniées) étant très voisins du point de vue morphologique et anatomique, nous avons entrepris l'étude des constituants chimiques de ces bois et plus particulièrement des substances phénoliques, en vue d'essayer d'apporter quelques arguments supplémentaires en faveur des rapprochements ou des différences existant entre les diverses espèces.

Le bois d'*Intsia bijuga* O. Ktze avait déjà été étudié du point de vue chimique par Korytnyk ([1]). Cet auteur en a isolé la β-amyrine et un acide gras saturé, mais son mode d'extraction à la soude ne lui a pas permis de séparer les flavonoïdes qui, ainsi que nous avons pu le constater, sont instables en milieu alcalin.

Nous avons traité le bois successivement par le benzène et par l'éther dans un appareil de type Kumagawa. Le benzène permet d'éliminer de grosses quantités de substances cireuses alors que, dans le cas présent, il ne dissout pas les phénols.

En concentrant l'extrait éthéré on obtient un produit cristallisé jaune qui, par chromatographie sur papier ou sur plaque, donne un certain nombre de taches fluorescentes en lumière ultraviolette.

Séparation de la robinétine et de la myricétine. — La poudre de bois utilisée pour la chromatographie doit être traitée au préalable par l'acide chlorhydrique pour éliminer toute trace de fer; si l'on n'effectue pas ce traitement, les produits noircissent rapidement par oxydation à l'air dès la température ordinaire. Le solvant qui sert à l'élution est le mélange acide acétique-eau (1/1) et la composition de l'éluat est suivie par chromatographie sur papier. On sépare ainsi quatre fractions principales :

A : Trois taches fluorescentes bleues aux ultraviolets;

B : Une tache fluorescente vert jaune.

Ces deux fractions A et B contiennent des produits très solubles dans la solution aqueuse d'acide acétique et qui se décomposent par oxydation au cours de la concentration. Divers essais de séparation utilisant des solvants plus volatils ou d'autres adsorbants n'ont pas permis de séparer ces substances à l'état cristallisé.

C : Mélange de produits dont le principal donne une tache fluorescente jaune très intense qui a pu être identifiée avec la robinétine;

D : Tache principale sombre aux ultraviolets, qui s'est révélée être de la myricétine.

Ces deux dernières fractions, après concentration et cristallisation, ont été chromatographiées à nouveau plusieurs fois séparément en utilisant le même adsorbant et le même solvant, jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus qu'une seule tache.

Preuve de structure de la robinétine. — L'oxydation par l'acide nitrique concentré au bain-marie selon la méthode de Schmid et Tadros ([2]) conduit à la trinitro-2.4.6 résorcine.

L'acétylation par l'anhydride acétique en milieu sulfurique donne le dérivé pentaacétylé et la méthylation par le diazométhane à température ordinaire fournit le dérivé pentaméthylé. Les points de fusion et les spectres de ces deux dérivés sont conformes à ceux décrits dans la littérature [([2]), ([3]), ([4])]. De plus, la coupure du dérivé méthylé par le permanganate de potassium donne de l'acide triméthylgallique.

Caractérisation de la myricétine. — Par action du diazométhane, nous avons obtenu deux dérivés différents selon la température à laquelle on opère. Le produit obtenu à froid fond à 139-140° alors que la réaction à 35° donne un dérivé de point de fusion 159-160°. Les analyses élémentaires et les spectres de R. M. N. montrent qu'on a affaire aux dérivés penta- et hexaméthylés de la myricétine. Hergert ([5]) indique F 139-140° et 155-156° pour ces mêmes dérivés préparés par action du sulfate de méthyle sur la myricétine. Les spectres infrarouges publiés par cet auteur sont identiques aux nôtres, de même que ceux de la myricétine elle-même et de son dérivé hexaacétylé.

Conclusions chimiotaxinomiques. — En ce qui concerne l'intérêt chimiotaxinomique de ces résultats, nous avons été frappés par le fait qu'aucun échantillon de cette espèce n'a révélé la présence de catéchines. Par contre le bois de diverses espèces du genre *Afzelia* (*A. africana* Sm., *A. bipindensis* Harms, *A. pachyloba* Harms) a fourni des extraits éthérés qui ont pu être soumis à des fractionnements par chromatographie sur papier ou sur plaque. Certaines de ces espèces renferment également des flavonols, en particulier *A. bipindensis*, dont le bois est une matière première intéressante pour la préparation du kaempférol (trihydroxy-3.5.7.4′ flavone) ([6]), mais en plus de tels flavanols, les chromatogrammes révèlent toujours la présence de taches correspondant à des quantités importantes de catéchines. La structure de ces dernières n'a pas encore pu être élucidée, mais dès maintenant nous pouvons remarquer que leur présence semble être caractéristique du genre *Afzelia* qu'elle permet de différencier chimiquement du genre *Intsia*.

Partie expérimentale. — *Extraction du bois.* — 4 kg de bois d'*Intsia bijuga* fraîchement broyé sont extraits par le benzène pendant 48 h puis

par l'éther pendant 70 h dans un appareil de type Kumagawa. L'extrait éthéré concentré sous vide dans un évaporateur rotatif donne des cristaux jaunes qui sont séparés des eaux mères. Rt en produit brut : 1 à 2,5 % par rapport au poids de bois.

Séparation de la robinétine et de la myricétine. — La poudre de bois « Solka-Flock » utilisée pour la chromatographie est lavée par HCl 5 % à 40° puis à l'eau distillée jusqu'à disparition de la réaction avec le nitrate d'argent. On la traite ensuite successivement par l'acide acétique 50 %, le méthanol et l'acétone. La poudre de bois en suspension dans l'acide acétique 50 % est versée par petites portions sur la colonne (munie d'une plaque de verre fritté dans sa partie inférieure); on la laisse se tasser d'elle-même par écoulement partiel du liquide puis on ajoute le produit en solution dans le même solvant, qui sert également pour l'élution. Pour une colonne de 60×680 mm (550 g de poudre de bois) la quantité de produit utilisée est de 5 g.

On recueille des fractions de 100 à 500 ml, les fractions donnant les mêmes taches par chromatographie sur papier sont réunies et l'on a ainsi quatre fractions principales A, B, C, D. Les deux fractions C et D correspondant respectivement à la robinétine et à la myricétine sont chromatographiées à nouveau séparément dans les mêmes conditions et ce n'est qu'après deux chromatographies ultérieures (colonnes de 35×400 mm) qu'on peut éliminer toute trace de produit secondaire.

Pentahydroxy-3.7.3'.4'.5' *flavone* (*robinétine*). — En partant de 5 g de produit brut, on obtient 0,810 g de robinétine (Rdt maximal 0,40 % par rapport au poids de bois), produit jaune canari, $F_{déc}$ 350°.

Analyse : $C_{15}H_{10}O_7.H_2O$, calculé %, C 56,25; H 3,76; trouvé %, C 56,20 et 56,24; H 3,76 et 3,80.

Pentaméthoxy-3.7.3'.4'.5' *flavone.* — Obtenue par action d'un excès de solution éthérée de diazométhane sur la solution de robinétine dans le méthanol absolu F 149°.

Analyse : $C_{20}H_{20}O_7$, calculé %, C 64,51; H 5,41; trouvé %, C 64,50 et 64,54; H 5,44 et 5,37.

Pentaacétoxy-3.7.3'.4'.5' *flavone.* — F 224°.

Analyse : $C_{25}H_{20}O_{12}$, calculé %, C 58,60; H 3,93; trouvé %, C 58,59 et 58,54; H 3,79 et 3,90.

Hexahydroxy-3.5.7.3'.4'.5' *flavone* (*myricétine*). — En partant de 5 g de produit brut, on obtient 1,130 g de myricétine (Rdt maximal 0,57 % par rapport au poids de bois), produit jaune verdâtre, $F_{déc}$ 360°.

Analyse : $C_{15}H_{10}O_8.H_2O$, calculé %, C 53,58; H 3,60; trouvé %, C 53,56 et 53,25; H 3,58 et 3,55.

Hydroxy-5 *pentaméthoxy*-3.7.3'.4'.5' *flavone* :

Analyse : $C_{20}H_{20}O_8$, calculé %, C 61,85; H 5,19; trouvé %, C 61,78 et 61,94; H 5,10 et 5,25.

Spectre de R. M. N. (dans $CDCl_3$, en parties par million par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne) : H-2'.6' : 7,40; H-8 : 6,47; H-6 : 6,37; OCH_3 : 3,90 (1 OCH_3) et 3,98 (4 OCH_3); OH : 12,63.

Hexahydroxy-3.5.7.3'.4'.5' *flavone :*

Analyse : $C_{21}H_{22}O_8$, calculé %, C 62,68; H 5,51; trouvé %, C 62,53 et 62,59; H 5,50 et 5,49.

Spectre de R. M. N. : H-2'.6' : 7,42; H-8 : 6,55; H-6 : 6,40; OCH_3 : 3,93 (1 OCH_3) et 3,97 (4 OCH_3).

Extraction du kaempférol à partir du bois d'Afzelia bipindensis Harms. — 330 g de bois fraîchement broyé sont extraits à l'éther de pétrole puis à l'éther ordinaire. Le résidu provenant de l'évaporation de la solution éthérée est lavé à l'eau bouillante, recristallisé dans l'acide acétique puis dans l'alcool. On obtient ainsi 545 mg de kaempférol (tétrahydroxy-3.5.7.4' flavone), F 277° (apparition d'aiguilles à 180° et décomposition partielle à partir de 260°).

Analyse : $C_{15}H_{10}O_6$, calculé %, C 62,94; H 3,52; trouvé %, C 62,99; H 3,71.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) W. Korytnyk, *Aust. J. Chem.*, 11, 1958, p. 248.
(2) L. Schmid et F. Tadros, *Chem. Ber.*, 65, 1932, p. 1689.
(3) K. Brass et H. Kranz, *Ann.*, 499, 1932, p. 175.
(4) J. Massicot, J.-P. Marthe et S. Heitz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2712.
(5) H. L. Hergert, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 534.
(6) Remarquons que F. E. King et coll. (7) ont déjà isolé ce flavonol à partir du bois d'un *Afzelia* dont ils n'ont pas précisé l'espèce.
(7) F. E. King, J. W. Clark-Lewis et W. F. Forbes, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2948.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire naturelle,*
63, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et identification d'un quercétol-3 sophoroside dans le pollen* d'Alnus cordata *Desf.* Note (*) de Mlle **Flore Sosa** et M. **François Percheron**, transmise par M. René Fabre.

A partir du pollen d'*Alnus cordata* Desf. (Bétulacées), les auteurs ont isolé un flavonoloside. L'étude chimique et les données spectrales de cet hétéroside et de son aglycone permettent l'identification au quercétol-3 sophoroside.

Au cours de recherches sur la composition chimique des pollens, nous avons isolé du pollen d'*Alnus cordata* Desf. (Bétulacées) un flavonoloside, le quercétol-3 sophoroside, hétéroside qui, à notre connaissance, n'a été trouvé jusqu'à maintenant que dans les pétales de Pétunia (1).

Isolement et purification. — Le pollen, récolté directement sur les chatons d'aulne (2) est épuisé par l'éthanol à l'ébullition à reflux (au moment de ce traitement, la teneur en eau du pollen était de 9,3 %). L'extrait, après concentration sous pression réduite, est délipidé par agitation avec de l'éther éthylique. Au cours de ce traitement, un précipité jaune granuleux, qui apparaît au sein de la phase aqueuse, est recueilli et cristallisé deux fois dans l'éthanol aqueux (rendement en produit brut : 2,4 %). Ce composé donne les réactions des flavonols avec la potasse, le chlorure ferrique, et le magnésium en milieu chlorhydrique. Il se présente sous forme de cristaux jaunes, $F_{déc}$ 210-212° (après ramollissement à 195°). $(\alpha)_D - 30,1°$ ($c = 5,54$ % dans l'éthanol, exprimée en produit anhydre). Ces cristaux correspondent à un tétrahydrate : perte à 100° sous 0,05 mm de mercure 10,44 % (calculé pour $C_{27}H_{30}O_{17}$, $4 H_2O$, 10,32 %).

Analyse sur produit anhydre; pour $C_{27}H_{30}O_{17}$, calculé %, C 51,76; H 4,83; trouvé %, C 51,36; H 4,99.

Ce produit est homogène à la chromatographie sur papier avec plusieurs systèmes solvants, et apparaît comme une tache de fluorescence brune en lumière ultraviolette; sa migration chromatographique est identique à celle de l'hétéroside décrit par Birkofer (3).

Hydrolyse de l'hétéroside. — Par traitement avec H_2SO_4 N à 100° pendant 2 h, l'aglycone insoluble se sépare (elle apparaît dès les premières minutes de l'hydrolyse); elle est recueillie, lavée, séchée et pesée; son poids représente 48,26 % de l'hétéroside (calculé pour un hétéroside contenant deux restes d'hexose, $C_{27}H_{30}O_{17}$, 48,24 %. Le dosage des sucres réducteurs par la méthode de Bertrand, dans l'hydrolysat sulfurique neutralisé par $HNaCO_3$ révèle une teneur de 57,6 % exprimée en glucose (calculé pour 2 molécules de glucose : 57,51 %).

Aglycone. — Après recristallisation dans l'éthanol aqueux, l'aglycone se présente sous forme de cristaux jaunes, F 315-316° (capillaire, non corrigé), non abaissé après mélange avec du quercétol.

Ce produit est homogène à la chromatographie sur papier avec plusieurs mélanges solvants, révélant une seule tache de R_f identique à celui du quercétol.

Fraction glucidique. — La chromatographie sur papier de l'hydrolysat sulfurique total neutralisé par $SrCO_3$ révèle la présence du seul glucose. L'hydrolyse ménagée (H_2SO_4 0,04 N, 1 h à 100°) permet l'isolement d'un glucide qui cristallise dans l'éthanol à 90 % en aiguilles incolores. Il s'agit du sophorose, β, D-glucopyranosido-(1 → 2) α, D-glucose, comme le montrent les résultats suivants : F 196°, non abaissé après mélange avec du sophorose de référence ([4]). $(\alpha)_D + 32°,3 \rightarrow + 19,8°$ ($c = 3,1$ dans l'eau). Ce composé est homogène à la chromatographie sur papier avec un R_f identique à celui du sophorose. De plus, la révélation par l'*o*-phénylène diamine en milieu oxalique donne une tache brun rougeâtre alors que les autres glucosidoglucoses réducteurs sont révélés en bleu par ce réactif.

Emplacement de la liaison osidique sur l'aglycone. — La méthylation de l'hétéroside par le sulfate de méthyle ([5]) conduit à un composé ne donnant plus de coloration avec le chlorure ferrique, et présentant une fluorescence bleue en lumière ultraviolette. L'hydrolyse sulfurique en libère une aglycone méthylée, cristallisant dans l'éthanol aqueux, de F 197-198° (capillaire, non corrigé). Ce point de fusion n'est pas abaissé après mélange avec le tétraméthyl-5.7.3'.4' quercétol obtenu par méthylation et hydrolyse, dans les mêmes conditions, du rutoside (quercétol-3 rutinoside). Les spectres infrarouges des deux aglycones méthylées sont identiques.

Analyse, pour $C_{19}H_{18}O_7$, calculé %, C 63,68; H 5,06; trouvé %, C 63,44; H 5,05. Méthoxy, calculé pour 4 OCH_3 : 34,64 %; trouvé : 34,78 %.

L'aglycone tétraméthylée conduit après acétylation à un dérivé F 174°, identique à l'acétyl-3 tétraméthyl-5.7.3'.4' quercétol préparé à partir du rutoside. Les deux produits présentent de plus les mêmes maximums d'absorption ultraviolette à 246 et 332 mμ.

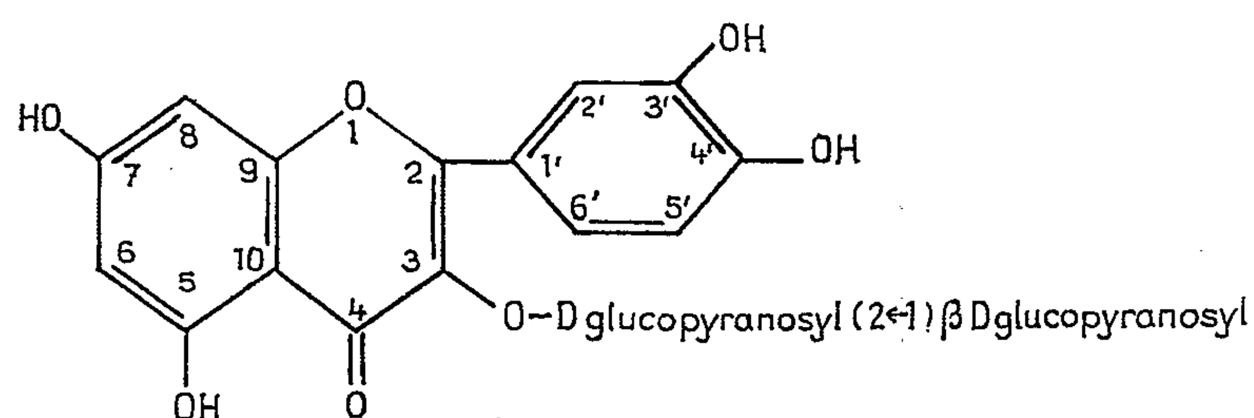
Étude des spectres d'absorption ultraviolette. — L'hétéroside présente deux maximums d'absorption, I, à 255 mμ, et II à 355 mμ; en présence d'acétate de sodium, le déplacement du maximum I de + 15 mμ indique que OH en 7 est libre. En présence d'acide borique et d'acétate de sodium, le déplacement du maximum II de + 19 mμ montre que les OH en 3' et 4' sont libres. La persistance du maximum II en présence de méthylate de sodium révèle que l'un au moins des OH en 3 et 4' n'est pas libre. L'absence de déplacement du maximum II en présence d'oxychlorure de zirconium et d'acide citrique, confirme que le chélat formé n'est pas stable, et que OH en 3 n'est pas libre.

L'aglycone méthylée présente également deux maximums d'absorption, I à 250 mμ, et II à 360 mμ. L'absence de déplacement du maximum I en présence d'acétate de sodium indique que OH en 7 n'est pas libre. De même, l'addition d'acide borique et d'acétate de sodium ne modifie pas la position du maximum II, ce qui révèle que les OH en 3' et 4' ne sont

pas libres. Le chélat de zirconium est stable en présence d'acide citrique, car les maximums d'absorption I et II sont déplacés respectivement de + 12 et + 56 mμ. OH en 3 est donc libre.

Ces données spectrales observées sur l'hétéroside et sur l'aglycone méthylée correspondent parfaitement entre elles, et sont en accord avec les résultats de l'étude chimique.

L'ensemble des résultats expérimentaux nous permet d'identifier l'hétéroside isolé du pollen d'aulne au quercétol-3 sophoroside, dont la formule figure ci-dessous :



(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) L. Birkofer et C. Kaiser, *Z. Naturforsh.*, 17, 1962, p. 359.

(2) Ce pollen fut récolté à l'École Forestière des Barres par M. Pourtet, directeur et M. Géant.

(3) M. Birkofer nous a envoyé un échantillon du quercétol-3 sophoroside du Pétunia.

(4) J. Rabate et J. Dussy, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 20, 1938, p. 467.

(5) T. R. Rao et T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.* Sect. A, 27, 1948, p. 104.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 5e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Variations du taux des 17-hydroxycorticostéroïdes plasmatiques et 17-cétostéroïdes sanguins au cours de perfusion intraveineuse d'adréno-corticotrophic-hormone avant et après transplantation surrénalosplénique et surrénalectomie droite chez des malades atteintes de cancer mammaire évolué* [1]. Note [*] de MM. **Marcel Dargent, Jacques-Sylvain Bourdin, René Saracino,** Mmes **Anna Seeman, Simone Poulain-Saez** et M. **Maurice Mayer** [2], présentée par M. Henri Bénard.

Au cours de la perfusion d'adréno-corticotrophic-hormone (ACTH) on met en évidence une augmentation simultanée des 17-hydroxycorticostéroïdes (17-OH-C.St) plasmatiques et des 17-cétostéroïdes (17-C. St.) sanguins. La réponse de la surrénale à l'ACTH ne semble pas être influencée par la présence de métastases. Deux à six mois et plus de six mois après la transplantation surrénalo-splénique et la surrénalectomie droite la réponse paraît augmenter de netteté avec le temps sans toutefois atteindre les valeurs obtenues avant l'intervention.

Depuis les travaux de Schinzinger (1889) [3] et Beatson (1896) [4] on sait que la castration peut modifier l'évolution de certains cancers du sein, dits œstrogéno-dépendants. Huggins et Scott (1945) [5] ont montré qu'après la surrénalectomie bilatérale les malades bénéficient pendant un temps appréciable d'une amélioration subjective et objective de leur état. Cette intervention nécessite une thérapeutique substitutive régulière car les greffes de fragments isolés de surrénales n'ont pas été couronnées de succès [Galante (1954) [6], Bernstein (1956) [7], Summers (1957) [8]].

Au centre Léon Bérard la surrénalectomie bilatérale a été remplacée, depuis 1957, chez les femmes atteintes de cancer mammaire en phase avancée, par la transplantation surrénalo-splénique associée à la surrénalectomie droite effectuée une dizaine de jours plus tard (technique de M. Dargent et M. Mayer).

Poulain [(1959) [9] et 1961 [10]], Kempe (1962) [11] ont mis en évidence, par le dosage des 17-OH-C.St. plasmatiques libres, que la surrénale transplantée restait fonctionnelle et que son activité s'améliorait progressivement.

Nous avons repris cette étude en y ajoutant le dosage des 17-C.St. totaux sanguins, dosage qui n'est pas classique lors de la stimulation surrénalienne par l'ACTH. Nous avons utilisé pour cette stimulation la perfusion continue pendant 6 h selon Eik-Nes et coll. (1955) [12]. Les 17-C.St. sanguins ont été dosés suivant notre technique [Seeman et Saracino (1961) [13], Bénard et Seeman (1963) [14]], les 17-OH-C.St. par la technique de Nelson et Samuels (1952) [15].

Afin d'avoir un élément de comparaison, des épreuves dynamiques (test à l'ACTH) ont été effectuées d'une façon préliminaire toutes les fois que l'intervention chirurugicale était projetée. Les résultats de ces épreuves

TABLEAU I (*Surrénales normales*).

Variations de la concentration des 17-C. St. sanguins et des 17-OH-C. St. plasmatiques, (en μg/100 ml) *au cours d'une perfusion d'ACTH chez des malades atteintes de cancer mammaire évolué.*

Sujets.		0 h.	2 h.	4 h.	6 h.
Kha...	17-C. St........	96,0	88,0	110,0	90,0
	17-OH-C. St....	–	–	–	–
Mam...	17-C. St........	40,0	36,0	78,0	69,0
	17-OH-C. St....	12,1	25,5	32,5	55,5
Plu....	17-C. St........	55,0	95,0	110,0	51,0
	17-OH-C. St....	29,0	29,0	46,0	42,5
Que...	17-C. St........	72,0	81,0	88,0	95,0
	17-OH-C. St....	21,5	21,0	48,0	44,0
Rav....	17-C. St........	34,0	110,0	125,0	97,0
	17-OH-C. St....	–	–	–	–
Bad....	17-C. St........	28,0	74,0	60,0	50,0
	17-OH-C. St....	16,1	30,2	42,6	48,6
Des....	17-C. St........	62,0	62,0	100,0	104,0
	17-OH-C. St....	15,0	34,0	36,7	48,9
Fre....	17-C. St........	46,0	89,0	–	79,0
	17-OH-C. St....	21,1	43,0	49,6	63,8
Gra....	17-C. St........	68,0	80,0	77,0	61,0
	17-OH-C. St....	40,0	36,5	39,5	41,0
Wer...	17-C. St........	54,0	76,0	71,0	58,0
	17-OH-C. St....	22,5	28,5	41,0	41,0
Moyennes :					
	17-C. St........	55,5 ± 6,3 (*)	79,1 ± 6,2	91,0 ± 7,1	75,4 ± 6,3
	17-OH-C. St....	22,16 ± 3,1	30,96 ± 2,4	41,98 ± 2,07	48,16 ± 2,8

(*) Ecart type de la moyenne ($s\sqrt{n}$).

TABLEAU II (*Surrénales métastatiques*).

Sujets.		0 h.	2 h.	4 h.	6 h.
(***) Luc....	17-C. St........	78,0	94,0	98,0	105,0
	17-OH-C. St....	43,5	57,0	53,0	62,0
(*) Pra....	17-C. St........	35,0	44,0	51,0	67,0
	17-OH-C. St....	21,0	62,5	71,0	85,0
(**) Ric....	17-C. St........	56,0	62,0	54,0	55,0
	17-OH-C. St....	14,8	19,5	32,0	31,5
(**) Bab...	17-C. St........	123,0	167,0	178,0	164,0
	17-OH-C. St....	19,0	41,5	52,0	75,0
(*) Gue...	17-C. St........	63,0	77,0	–	88,0
	17-OH-C. St....	–	–	–	–
(***) Ver....	17-C. St........	57,0	65,0	75,0	79,0
	17-OH-C. St....	15,4	41,0	23,0	25,0
Moyennes :					
	17-C. St........	68,66 ± 12,2	84,83 ± 17,7	91,2 ± 23,1	93,0 ± 15,8
	17-OH-C. St....	22,74 ± 5,2	44,30 ± 7,4	46,20 ± 8,4	55,7 ± 11,7

(***) Grosse métastase détruisant presque tout le parenchyme. Nombreux noyaux. Infiltration diffuse.
(**) Quelques noyaux métastatiques de petit volume mais macroscopiquement visible.
(*) Petit nodule ou infiltration microscopique.

TABLEAU III.

Variations de la concentration des 17-OH-C. St. plasmatiques et des 17-C. St. sanguins au cours d'une perfusion d'ACTH avant et après transplantation surrénalo-splénique et surrénalectomie droite chez des malades atteintes de cancer mammaire.

Délais par rapport à la transplantation surrénalo-splénique.

		Avant.				De 2 à 6 mois après.				Plus de 6 mois.			
Sujets.		0 h.	2 h.	4 h.	6 h.	0 h.	2 h.	4 h.	6 h.	0 h.	2 h.	4 h.	6 h.
Plu...	17-C. St.........	55	95	110	81	–	–	–	–	47	56	54	60
	17-OH-C. St.....	29	29	46	42,5	–	–	–	–	–	–	–	–
Pra...	17-C. St.........	35	44	51	67	34	30	45	41	–	–	–	–
	17-OH-C. St.....	21	62,5	71	85	–	–	–	–	–	–	–	–
Bad...	17-C. St.........	28	74	60	50	38	41	44	27	27	71	43	39
	17-OH-C. St.....	16,1	30,2	42,6	48,6	–	–	–	–	–	–	–	–
Des...	17-C. St.........	62	62	100	104	54	73	54	46	36,0	41,0	44,0	43,0
	17-OH-C. St.....	15	34	36,7	48,9	8,45	9,6	3,2	7,4	13,4	12	10,5	11
	17-C. St.........	–	–	–	–	–	–	–	–	43	47	51	52
Fre...	17-C. St.........	46	89	–	79	–	–	–	–	–	–	–	–
	17-OH-C. St.....	21,1	43	49,6	63,8	–	–	–	–	–	–	–	–
Wer...	17-C. St.........	54	76	71	58	–	–	–	–	96	57	–	28
	17-OH-C. St.....	22,5	28,5	41	41	–	–	–	–	–	–	–	–
Cab...	17-C. St.........	–	–	–	–	–	–	–	–	39	49	46	46
	17-OH-C. St.....	20	50	57	49,5	26	29	30,5	26,5	34,5	38	42,5	40
For...	17-C. St.........	–	–	–	–	–	–	–	–	64,6	52	50	28
	17-OH-C. St.....	–	–	–	–	–	–	–	–	14,3	22	21,5	26
Gia...	17-C. St.........	–	–	–	–	–	–	–	–	50	70	59	72
	17-OH-C. St.....	–	–	–	–	–	–	–	–	16,3	26,5	26	33
Var...	17-C. St.........	–	–	–	–	57	43	72	49	–	–	–	–
	17-OH-C. St.....	–	–	–	–	24,5 29,3	17,8 45	21 43,5	17,1 55	–	–	–	–
Ber...	17-C. St.........	–	–	–	–	–	–	–	–	55	59	61	62
	17-OH-C. St.....	–	–	–	–	–	–	–	–	9,5	21,5	33,5	23

MOYENNES :

17-C. St :	Avant.............	46,5 ± 5,3;	73,3 ± 7,4;	78,4 ± 11,3;	68,1 ± 8,3.
	De 2 à 6 mois après.	45,7 ± 5,8;	46,7 ± 9,2;	53,7 ± 6,4;	40,7 ± 4,8.
	Plus de 6 mois après.	47,6 ± 7,8;	57,2 ± 3,4;	51,4 ± 2,6;	47,7 ± 5,6.
17-OH-C. St :	Avant.............	20,7 ± 1,7;	39,6 ± 4,8;	49,1 ± 4,4;	54,1 ± 1,8.
	De 2 à 6 mois après.	20,5 ± 6,1;	23,3 ± 7,0;	21,9 ± 9,6;	23,3 ± 8,5.
	Plus de 6 mois après.	17,6 ± 4,3;	24,0 ± 4,1;	26,8 ± 5,3;	26,6 ± 4,8.

figurent dans les tableaux I ou II, suivant que les surrénales trouvées à l'intervention se sont montrées normales (tableau I) ou envahies de métastases (tableau II).

L'ACTH provoque une augmentation simultanée du taux moyen des 17-OH-C.St. plasmatiques et des 17-C.St. sanguins dans les deux groupes de nos 16 malades. Cette augmentation semble être indépendante,

dans les cas étudiés, de la présence de métastases dans les surrénales. Ceci est en accord avec l'observation de Poulain (9) (p. 103) à propos de l'étude de l'excrétion des 17-C.St. et des 17-OH-C.St. urinaires sous l'influence de l'ACTH.

Les variations du taux des 17-C.ST. sanguins et des 17-OH-C.St. plasmatiques au cours d'une perfusion d'ACTH avant et après transplantation surrénalo-splénique et surrénalectomie droite chez les malades atteintes de cancer mammaire évolué sont consignées dans le tableau III.

La comparaison des nombres montre que le parenchyme surrénal transplanté conserve ses qualités fonctionnelles et répond à l'ACTH. Cette réponse, étudiée deux mois, trois mois, six mois et plus après l'intervention, paraît augmenter de netteté avec le temps sans atteindre cependant les valeurs obtenues avant l'intervention.

La faiblesse de la réponse à l'ACTH chez nos opérées s'explique facilement. Après la double intervention le sujet ne possède plus qu'une surrénale et cette dernière, du fait de sa transplantation, déverse sa sécrétion non plus directement dans la circulation générale mais à travers le foie. Pour obvier à ces conditions défavorables et pour maintenir dans le sang un taux sensiblement normal de 17-OH-C.St. et de 17-C.St. l'hypophyse augmente sa sécrétion d'ACTH; la surrénale unique et intrasplénique est donc sous l'effet d'une stimulation permanente et dès lors on conçoit qu'elle ne réponde plus avec une intensité normale à l'action d'un surplus d'ACTH introduit d'une façon exogène.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de l'Institut National de la Santé et de la Recherche médicale.

(2) Avec la collaboration technique de Mme D. Wicek et Mlles G. François et J. Cibaud.

(3) SCHINZINGER, *Wschr. deutsch. Ges. Chir.*, 18, 1889, p. 28.

(4) G. T. BEATSON, *Lancet*, 2, 1896, p. 104.

(5) HUGGINS et W. SCOTT, *Ann. Surg.*, 122, 1945, p. 1031.

(6) M. GALANTE, J. M. RUKES, P. H. FORSHAM, D. A. WOOD et H. BELL, *Ann. Surg.*, 140, 1954, p. 502.

(7) D. E. BERNSTEIN, G. R. BISKIND et A. L. BROWN, *Ann. Surg.*, 92, 1956, p. 174.

(8) S. C. SUMMERS, O. G. STONINGTON, JENKINS et B. EISEMAN, *Ann. Surg.*, 145, 1957, p. 199.

(9) S. POULAIN, *Thèse de Doctorat*, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lyon, 1959.

(10) S. POULAIN, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 541.

(11) N. KEMPE, *Thèse de Doctorat*, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lyon, 1962.

(12) K. EIK-NES, A. A. SANDBERG, C. J. MIGEON, F. H. TYLER et L. T. SAMUELS, *J. Clin. Endocrinol.*, 15, 1955, p. 13.

(13) A. SEEMAN et R. T. SARACINO, *Acta Endocrinologica*, 37, 1961, p. 31.

(14) H. BENARD et A. SEEMAN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 1405.

(15) D. H. NELSON et L. T. SAMUELS, *J. Clin. Endocrinol.*, 12, 1952, p. 519.

(*Centres de Lutte contre le Cancer :*
Centre Léon Bérard,
28, rue Laënnec, Lyon, 8e, Rhône
et *Centre René Huguenin,*
5, rue Gaston Latouche, Saint-Cloud, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et purification d'un peptidolipide antibiotique à partir du mycélium d'un actinomycète.* Note de MM. **Thadée Staron**, **Claude Allard** et **Nguyen Dat Xuong**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Un peptidolipide intramycélien possédant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des bactéries gram +, des levures et des champignons, a été purifié; cette molécule est produite par un actinomycète isolé à partir d'un sol méditerranéen.

A partir du mycélium d'un actinomycète du genre *Streptomyces*, nous avons isolé un antibiotique à large spectre de nature peptidique. Cette substance présente toutefois l'inconvénient d'être très toxique.

Morphologie et physiologie de l'actinomycète. — La morphologie de l'actinomycète producteur varie considérablement avec le milieu sur lequel celui-ci est cultivé. C'est ainsi que sur Czapeck-glucose, saccharose, amidon ou glycérol, le mycélium végétatif est blanc velouté; le mycélium aérien abondant, est rose et le revers de la culture apparaît rouge vif; il y a en outre production d'un pigment mauve. Sur milieu au malate de calcium, sur milieu de Krainsky et sur carotte, la croissance est médiocre, le mycélium végétatif reste blanc; il y a peu de mycélium aérien et pas de production de pigment. Sur gélose nutritive, gélatine et sur milieu de Loevenstein-Jensen, le mycélium végétatif est rose, il n'y a pas de mycélium aérien et les milieux sont intensément noircis. Sur milieu de Sauton et pomme de terre nutritive, la croissance est très rapide, la sporulation abondante et il y a sécrétion d'un pigment rouge qui ne diffuse pas dans la gélose.

Microscopiquement, le mycélium végétatif apparaît indivis et très ramifié de 1 μ de diamètre. Le mycélium aérien très dense est formé d'hyphes sporulantes ramifiées et courtes; les spores sont sphériques et de 1 μ de diamètre.

Signalons encore que l'actinomycète hydrolyse lentement la cellulose et les pectines, qu'il liquéfie la gélatine, peptonise le lait sans coagulation préalable.

Milieu de production et conditions de culture. — L'antibiotique est produit sur pomme de terre nutritive. La culture est réalisée en boîtes de Roux à 26°C et sa durée est de 30 jours.

Isolement et purification de l'antibiotique. — Le mycélium est récolté sur étamine, essoré et séché; il est ensuite extrait à chaud par l'éthanol à 95° pendant 10 h dans un appareil de Kumagawa. L'éthanol est évaporé sous pression réduite et le résidu redissous dans 10 volumes d'acétate d'éthyle : il y a un insoluble qui est éliminé par filtration. La fraction soluble dans l'acétate d'éthyle est concentrée, le culot est lavé 2 fois par de l'éther de pétrole, puis il est repris par 3 volumes de chloroforme et

filtré sur papier. La fraction chloroformique est ensuite purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine activée, neutre : l'élution de l'antibiotique est réalisée par un mélange chloroforme/*n*-butanol (40/60). Après évaporation des solvants, l'antibiotique est redissous à chaud dans un mélange éthanol/éther de pétrole (80/20) et entreposé au froid; il cristallise au cours du refroidissement.

Méthode de titrage de l'antibiotique et spectre d'activité in vitro. — Le titrage de l'antibiotique est réalisé par la méthode des dilutions en milieu liquide. Les bactéries et les levures sont éprouvées en eau peptonée glucosée. Quant aux champignons, leur sensibilité est éprouvée sur un milieu de culture que nous avons mis au point à cet effet et qui permet une bonne croissance de tous les microorganismes utilisés [1].

Les bactéries et les champignons pathogènes de l'homme et des animaux sont incubés à 37°C et les parasites végétaux à 25°C. Les lectures sont faites après 20 h, 48 h, 4 et 8 jours de culture.

En opérant dans ces conditions, les doses d'antibiotique minimales inhibitrices, exprimées en microgrammes par millilitre de milieu de culture, sont les suivantes : *Staphylococcus aureus*, 0,1; *Streptococcus pyogenes*, 0,05; *Streptococcus fecalis*, 1,25; *Mycobacterium chelonii*, 6; *Streptomyces griseus*, 8; *Saccharomyces cerevisiæ*, 35; *Candida albicans*, 16; *Cryptococcus neoformans*, 1,25; *Trichophyton mentagrophytes*, 20; *Microsporum canis*, 5; *Madurella mycetoni*, 10; *Aspergillus ochraceus*, 25; *Endothia parasitica*, 20; *Phacidiopycnis furfuracea*, 2,5; *Cercospora beticola*, 20; *Colletotrichum lindemuthianum*, 20; *Ustilago zeæ*, 15; *Monilia fructigena*, 2,5; *Ascochyta pisi*, 75; *Phoma betæ*, 40; *Pythium ultimum*, 150; *Venturia pirina*, 40; *Fusarium roseum*, 150; *Phytophtora infestans*, 75.

Mycobacterium tuberculosis H_{37} R. V. éprouvé en milieu liquide de Dubos est sensible à 15 mcg/ml après 8 jours de culture.

Caractéristique physicochimiques. — L'antibiotique se présente sous forme de microscopiques cristaux blancs solubles dans la diméthylformamide et le chloroforme, légèrement solubles dans le méthanol, l'éthanol, le butanol, l'acétate d'éthyle, insolubles dans l'eau, l'éther de pétrole et l'hexane. Ces cristaux se décomposent vers 222°C; ils possèdent un spectre d'absorption dans l'ultraviolet avec deux maximums : 270 mμ, 329 mμ et un épaulement à 317 mμ; ils donnent une réaction de Millon négative et une réaction du Biuret positive; en outre, aucun groupement aminé libre n'est décelable avant hydrolyse. L'analyse élémentaire donne les résultats suivants : N 12,61 %; C 55,78 %; H 8,24 %; O 23,37 % par différence.

L'hydrolyse en tube scellé, dans HCl 6 N, pendant 20 h à 110°C, libère des acides aminés et une substance grasse.

L'analyse de la fraction peptidique donne les résultats suivants : lysine, 1,6 %; glycocolle, 21,8 %; sarcosine, 51 %; éthanolamine, 10,5 %; valine, 6,5 %; leucine, 0,8 %; acide 4-cétopipécolique, 8,1 %.

La fraction non peptidique de l'antibiotique qui constitue 36 % de la molécule a été analysée au spectrographe de masse. L'analyse montre qu'il s'agit d'un acide gras en C_{16}, α ramifié, d'un poids moléculaire de 256. Cet acide gras possède des propriétés inhibitrices vis-à-vis des bactéries gram +. En outre, sept à huit injections intrapéritonéales de cette substance à des souris, à la dose de 10 mg par kilogramme de poids vif et au rythme de deux injections par semaine, provoquent un amaigrissement rapide des animaux. A l'autopsie, on observe une hypertrophie de la rate ainsi que des tubercules au niveau du foie, des reins et du péritoine.

Action in vivo *et toxicité de l'antibiotique.* — Lorsque l'antibiotique est injecté, chez la Souris, par voie sous-cutanée ou intramusculaire, elle ne diffuse pas et provoque des abcès au point de l'inoculation. Par voie intrapéritonéale, la DL_{50} est de 2,5 mg, par voie intraveineuse elle est de 1,5 mg et de 10 mg par kilogramme de poids vif par voie digestive.

Les souris intoxiquées ou mortes ne présentent aucune lésion macroscopique caractéristique; les foies sont toutefois toujours congestionnés et lourds. Les taux des protéines totales hépatiques sont de 8 à 12 % supérieurs aux taux normaux.

L'étude de quelques enzymes montre que la catalase hépatique est toujours inhibée, alors que la succinodéshydrogénase et l'arginase ne sont pas affectées.

(1) T. STARON, CL. ALLARD et N. D. XUONG, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2348.

(*Service de Biochimie de la Station Centrale de Pathologie végétale, Étoile de Choisy, route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise*
et *Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Fixation du benzo-3.4 pyrène par un Clostridium putride provenant d'un compost de terre de forêt.* Note (*) de M. **Lucien Mallet** et Mlle **Marguerite Tissier**, présentée par M. Henri Bénard.

La culture bactérienne d'un Clostridium putride provenant de terre de forêt, sur milieu contenant du benzo-3.4 pyrène, a permis aux auteurs de constater la retenue de l'hydrocarbure polybenzénique par ce microorganisme.

Au cours de recherches antérieures sur le rôle des bactéries comme vecteurs des hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène nous avions pu mettre en évidence l'adsorption expérimentale de ce cancérigène dans l'enveloppe cireuse du B.C.G. en pratiquer l'extraction ainsi que le dosage ([1]). Poursuivant d'autre part la recherche de l'hydrocarbure polybenzénique dans les sédiments, les terres de forêts et les terreaux, nous avions signalé son extrême fréquence et relative abondance non seulement en surface mais aussi en profondeur. Pensant que ces milieux biologiques constituaient des conditions favorables à l'accumulation et au transfert du benzo-3.4 pyrène par la flore microbienne naturelle nous avons isolé d'un compost provenant du centre horticole du parc de Saint-Cloud un germe anaérobie qui fut identifié par J. Brisou comme Clostridium putride.

Ce germe cultivé en gélose profonde de Veillon, se développe rapidement avec émission de gaz, il est indologène et non pathogène pour la Souris. Repiqué en bouillon de viande glucosé en anaérobiose, il pousse abondamment.

Recherche qualitative de la fluorescence. — Le même milieu est additionné de benzo-3.4 pyrène à la dose de 0,002 mg pour 10 ml de milieu de culture. A la lumière de Wood ces deux milieux additionnés ou non de benzo-3.4 pyrène ont une fluorescence jaune verdâtre intense et rien ne permet à l'œil de les distinguer l'un de l'autre. Afin de voir si les germes sont capables de fixer le benzo-3.4 pyrène, les deux bouillons ensemencés ont été centrifugés à 3 000 t/mn pendant 10 mn. Après trois centrifugations, les liquides du troisième lavage ne montrent plus de fluorescence. Après ce troisième lavage les culots sont émulsionnés dans 10 ml de liquide de Ringer et examinés à la lumière de Wood; nous constatons que l'émulsion microbienne témoin n'est pas fluorescente mais que l'émulsion microbienne dont les germes se sont développés en présence de benzo-3.4 pyrène donne une fluorescence bleue peu intense mais très nette indiquant que ces germes ont fixé une partie du benzo-3.4 pyrène contenu dans le milieu de culture.

La solution de benzo-3.4 pyrène a été préparée de la façon suivante :

Dissolution dans le jaune d'œuf pur à raison de 1 mg de benzo-3.4 pyrène par ml de jaune. Cette solution mère est ensuite diluée à 1/50 avec

du liquide de Ringer et utilisée à la dose de 1 ml (0,002 mg de benzo-3.4 pyrène) pour 9 ml de milieux de culture.

Dans une deuxième série d'expérience nous avons cherché à savoir si les germes qui fixent le benzo-3.4 pyrène au cours de leur développement pouvaient le faire également lorsqu'ils sont émulsionnés vivants dans du liquide de Ringer, après des temps de contact variés et des températures différentes. 10 ml d'émulsion microbienne provenant d'une culture en anaérobiose (bouillon glucosé) et obtenue après centrifugation et trois lavages successifs avec le liquide de Ringer ont été additionnés de 0,002 mg de benzo-3.4 pyrène et laissés à la température du laboratoire pendant 20 mn. Au bout de ce temps l'émulsion a été centrifugée, puis le culot de centrifugation lavé à trois reprises avec du liquide de Ringer. L'émulsion finale obtenue on montrait aucune fluorescence.

Un contact de 70 h à la température du laboratoire de l'émulsion microbienne avec les mêmes doses de benzo-3.4 pyrène que dans l'expérience précédente a donné pour l'émulsion finale une légère fluorescence bleue.

A la température de 37° un contact de 17 h a permis d'obtenir pour l'émulsion microbienne finale une légère fluorescence.

Enfin, après un contact prolongé de 4 jours à 37° nous avons noté une nette fluorescence bleue de l'émulsion microbienne finale.

Nous avons repris ces expériences avec les mêmes germes tués par un séjour au bain-marie bouillant pendant 1 h. A la température du laboratoire, après un contact de 20 mn l'émulsion microbienne finale est très faiblement fluorescente; mais cette fluorescence bleue devient nette pour un contact prolongé à 37° pendant 17 h.

Dans ces expériences la présence de benzo-3.4 pyrène a été contrôlée, après extraction, par examen spectrophotométrique et mise en évidence des bandes de fluorescence caractéristiques à 4 040, 4 270 et 4 540 Å.

Conclusion. — De ces nouvelles recherches sur la fixation des hydrocarbures du type benzo-3.4 pyrène par les bactéries, nous pouvons conclure que des Clostridiums anaérobies présents dans les composts peuvent constituer un vecteur biologique du cancérigène et par conséquent prendre part à sa diffusion dans différents milieux.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) L. Mallet et Mme M. Heros, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 587.

(Laboratoire des Épidémies et Laboratoire municipal de la Préfecture de Police, 39 bis, rue de Dantzig, Paris, 15e.)

VIROLOGIE. — *Remarques sur la classification des Rhabdovirales dans le système de classification des virus de Lwoff, Horne et Tournier.* Note (*) de M. **Léon Hirth**, présentée par M. Roger Gautheret.

Dans le système de classification des virus proposé par Lwoff, Horne et Tournier, les virus à RNA sans enveloppe et à symétrie hélicoïdale constituent l'ordre des Rhabdovirales qui contient jusqu'ici uniquement des virus des plantes.

Une subdivision de l'ordre des Rhabdovirales en deux sous-ordres et de ces sous-ordres en familles est proposée.

Depuis qu'à la notion plus ou moins vague de virus a été substituée une définition claire basée essentiellement sur des critères biologiques, biochimiques et structuraux ([1]), la subdivision des virus en virus des plantes, des animaux et des bactéries a perdu sa signification. En 1962, Lwoff, Horne et Tournier ([2]) ont imaginé un système de classification (système L.H.T.) s'appliquant aux virus considérés dans leur ensemble. Lors de la réunion à Paris en juin 1965, du Comité Provisoire de la Nomenclature des Virus (P.C.N.V.), le système L.H.T. fut reconnu comme répondant actuellement le mieux aux exigences d'une classification rationnelle des virus.

Dans ce système, les virus à RNA (Ribovira) se divisent en deux classes, les Ribohélica (virus à symétrie hélicoïdale) et les Ribocubica (virus à symétrie cubique). Les Ribohélica incluent l'ordre des Rhabdovirales (virus à symétrie hélicoïdale sans enveloppe) qui contient la quasi-totalité des virus des plantes à symétrie hélicoïdale. Nous avons proposé au P.C.N.V. qui l'a adoptée, une subdivision de l'ordre des Rhabdovirales en deux sous-ordres eux-mêmes divisés en familles.

La présente Note expose les raisons qui nous ont conduit à faire notre suggestion.

On sait que parmi les Ribohélica, les uns sont des bâtonnets rigides tandis que d'autres sont des filaments plus ou moins flexueux. Ces derniers sont particulièrement nombreux chez les virus des plantes (virus X de la Pomme de Terre, par exemple). Des considérations théoriques et des résultats expérimentaux résumés dans quelques revues générales [Klug et Caspar ([3]), Caspar et Klug ([4])] tendent à prouver que la flexuosité de ces virus n'est en aucun cas un artéfact, mais est liée à la nature des interactions intervenant entre les unités de structure protéique constituant la capside. Dans les virus hélicoïdaux rigides, les sous-unités protéiques sont disposées de telle manière que chacune d'entre elles contracte avec celle qui l'environne des liens solides qui sont tous de même type. Ces sous-unités sont dites « équivalentes » entre elles.

Dans le cas des virus hélicoïdaux flexibles, l'hélice n'est pas maintenue rigide par suite de la faiblesse de certaines interactions entre unités de structure protéique.

TABLEAU I.

Ordre.	Sous-ordre.	Familles.	Genre.	Exemples.
Rhabdovirales (Classe des Ribohélica et Subphyllum des Ribovira)	Rigidoviridales (Capside rigide)	*Dolichoviridæ* (l = 120-130 Å)	Dolichovirus	Mosaïque du Chou (L = 6 500 Å) Virus M de la Pomme de Terre (L = 6 500 Å) Virus 2 des Cactées (L = 6 500 Å)
		Protoviridæ (l = 150 Å)	Protovirus	Virus de la Mosaïque du Tabac (L = 3 000 Å) Virus des Taches annulaires de l'Odontoglossum (L = 3 000 Å)
		Pachyviridæ (l = 200 Å et plus)	Pachyvirus	Rattle Virus (L = 1 800-1 900 Å) Marbrure de la tige de la Pomme de Terre (L = 1 800 Å)
	Flexiviridales (Capside flexueuse)	*Leptoviridæ* (l = 100-110 Å)	Leptovirus	Jaunisse de la Betterave (L = 12 500 Å) Virus X de la Pomme de Terre (L = 5 200 Å)
		Mesoviridæ (l = 120-130 Å)	Mésovirus	Mosaïque du Pois (L = 7 250 Å) Virus Y de la Pomme de Terre (L = 7 300 Å)
		Adroviridæ (l = 150 Å)	Adrovirus	Mosaïque du Trèfle blanc (L = 4 800 Å) Breaking de la Tulipe (L = 7 500 Å)

Si l'on considère les sous-unités protéiques du point de vue de leur environnement, celles d'une capside hélicoïdale flexible ne sont donc pas toutes rigoureusement équivalentes. On peut penser que cette « quasi-équivalence » des sous-unités protéiques est en relation avec des caractères structuraux particuliers de la chaîne polypeptidique constituant les sous-unités.

Les considérations précédentes conduisent à imaginer que les propriétés générales d'équivalence ou de quasi-équivalence des unités de structure protéique correspondent dans leur ensemble, à deux types d'organisation différents, et justifient la subdivision de l'ordre des Rhabdovirales en deux sous-ordres : les Rigidoviridales et les Flexiviridales. Si dans chacun de ces sous-ordres nous utilisons le diamètre de la nucléocapside pour définir les familles, nous aboutissons au tableau I.

Dans le système L.H.T., chaque famille comporte un ou plusieurs genres, chaque genre pouvant comporter plusieurs espèces. En consultant le tableau I, on constate que dans le cas des Rhabdovirales, les familles proposées ne comportent qu'un seul genre et que pour certaines d'entre elles, les espèces qu'elles renferment présentent la même longueur. C'est le cas des *Dolichoviridæ* où, chez les espèces recensées, les nucléocapsides ont 6 500 Å de long. Il en est de même pour les *Protoviridæ* où la longueur des virions est de 3 000 Å. Ces espèces, morphologiquement analogues, sont cependant signalées comme étant bien distinctes les unes des autres par leurs caractères biologiques. Quant aux *Pachyviridæ* (pour ceux du moins qui sont bien connus), ils comportent des espèces qui sont relativement courtes : de 1300 à 1800 Å. Pour les Rigidoviridales, la longueur semble donc varier en fonction inverse du diamètre : l'homogénéité des familles dans ces sous-ordres renforce la légitimité de la subdivision que nous proposons. Le fait de disposer en réalité de deux critères pour classer un nouveau virus diminuera les incertitudes dues à la difficulté d'évaluer l'une ou l'autre des dimensions. Les familles constituant l'ordre des Flexiviridales comportent des espèces dont les longueurs sont moins homogènes sauf pour les *Mesoviridæ* où elles sont toutes comprises entre 7 000 et 7 500 Å. Une subdivision des familles en sous-familles basée sur la longueur des virions pour les *Leptoviridæ* et les *Adroviridæ* ne peut être envisagée actuellement : le nombre des espèces bien connues étant encore trop rare, mais dans l'avenir une telle subdivision pourra se révéler utile. Il est évident que la confusion qui règne encore dans la connaissance des dimensions et dans la nomenclature actuelle des virus des plantes nécessitera de la part des virologues qui s'intéressent à ces questions, des vérifications précises et nombreuses. La proposition que nous faisons aura atteint son but si elle suscite de telles vérifications et si elle provoque des discussions.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) A. Lwoff, T. F. Anderson et F. Jacob, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 281-289.
(2) A. Lwoff, R. Horne et P. Tournier, *Cold Spring Harbor Symposia*, 27, 1962, p. 51-55.
(3) *Advances in Protein Chemistry*, 37, 1963, p. 121.
(4) *Cold Spring Harbor Symposia*, 27, 1962, p. 2-25.

(*Institut de Botanique,*
7, rue de l'Université,
Faculté des Sciences, Strasbourg, Bas-Rhin.)

VIROLOGIE. — *Isolement d'un acide ribonucléique de haut poids moléculaire, de deux souches différentes de virus de Rous* [1]. Note (*) de Mmes **Louise Harel**, **Alice Golde**, MM. **Jacques Harel**, **Luc Montagnier** et **Philippe Vigier**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le virus de Rous défectif de la souche de Bryan et son virus associé, ainsi qu'un variant non défectif de la souche de Schmidt-Ruppin, renferment un RNA de haut poids moléculaire (10^7), à chaîne unique. La composition en bases de ce RNA est la même pour les deux souches.

L'information génétique du virus de Rous est portée par un acide ribonucléique (RNA) [[2], [3]]. Le virus de la souche à haut titre de Bryan (B-RSV) est défectif, et produit avec l'aide d'un virus de lymphomatose (RAV) [4], aussi à RNA [3]. Nous avons marqué au ^{32}P le RNA des deux virus associés (B-RSV-RAV), déterminé sa composition en bases, et établi qu'il est à chaîne unique [5]. Récemment, Robinson, Pitkanen et Rubin [6] l'ont isolé sous forme d'un composé de haut poids moléculaire (10^7) et, par une autre méthode, Huppert, Lacour et deux d'entre nous ont extrait, du virus de la myéloblastose aviaire (AMV), un RNA de même poids moléculaire et de même composition [7]. Nous décrivons ici l'isolement d'un tel RNA du B-RSV-RAV et d'un variant non défectif du virus de Rous de la souche de Schmidt-Ruppin (SR-RSV) [8].

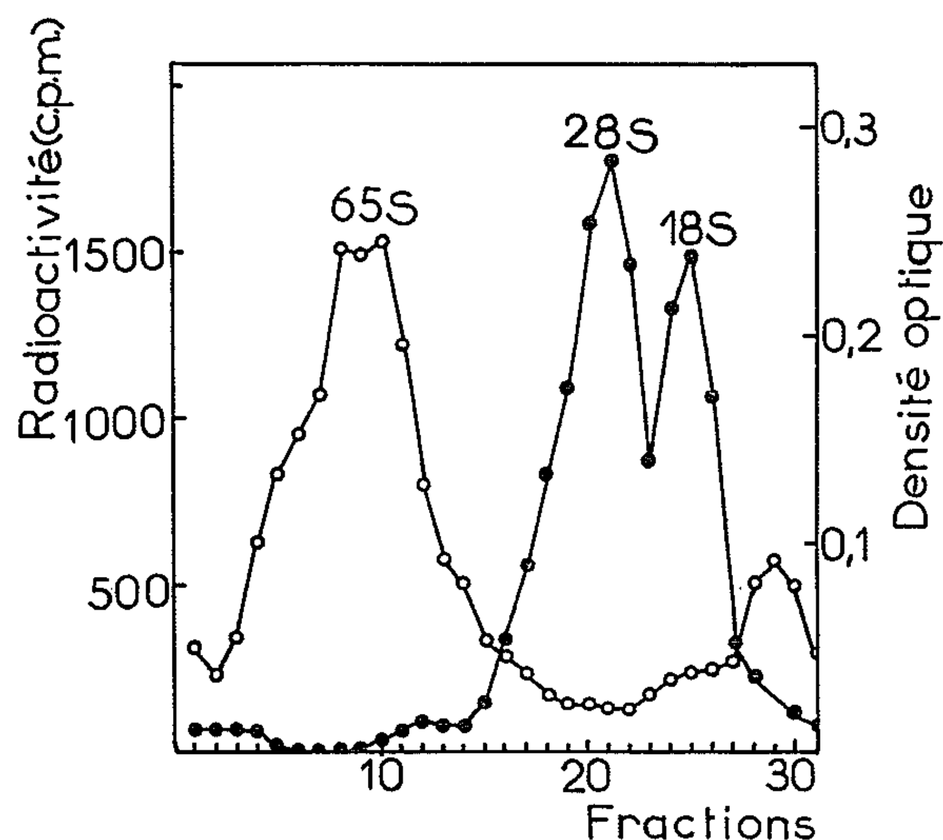
Production de virus marqué. — Des cellules d'embryon de poule productrices de virus ont été obtenues *in vitro*, et le virus a été titré, selon des méthodes déjà décrites [9]. Les cellules productrices ont été incubées, à 37°C, dans du milieu d'Eagle ou M 199, renfermant 20 % de sérum de veau ultracentrifugé et, soit du $H_3{}^{32}PO_4$ sans entraîneur (100 μCi/ml), soit de l'uridine tritiée (U-5-^{3}H, 5 Ci/M : 10 μCi/ml). Le milieu au ^{32}P ne contenait pas de phosphate non marqué. Le milieu radioactif, renfermant le virus marqué produit, a été récolté après 7-17 h, et remplacé par du milieu non radioactif, également récolté 7-17 h plus tard.

Purification du virus. — Dans les premières expériences, on a d'abord conservé les milieux plusieurs jours à — 20 ou — 70°C, puis semi-purifié le virus par digestions enzymatiques et centrifugations fractionnées [9]. Le dernier culot viral a été resuspendu dans 1 ml de tampon citrate 0,1 M, pH 6,8, et centrifugé 24 h à 36 000 t/mn à 4°C, sur 4,3 ml d'une solution de RbCl, de densité 1,21 [3]. Dans le gradient formé, le virus était décelé par un pic de radioactivité coïncidant avec un pic d'infectiosité, dans la zone de densité 1,18. Des micrographies électroniques d'échantillons de cette zone ont montré des virions apparemment purs. Toutefois, du fait de la congélation et de la durée de la purification, l'infectiosité du virus purifié était inférieure à 5 % de celle des milieux de départ. Aussi, dans les expériences ultérieures, le milieu a été conservé

moins de 2 jours, à 4°C, et la semi-purification réduite à une digestion du milieu par l'hyaluronidase, suivie d'une centrifugation de 20 mn à 10 000 g, et d'une autre de 1 h à 50 000 g. Le culot viral a ensuite été centrifugé 4 h seulement, sur un gradient préformé de RbCl. Le virus obtenu était aussi pur, et nettement moins inactivé, que dans les premières préparations.

EXTRACTION ET ÉTUDE DU RNA VIRAL. — Le RNA viral a été extrait, à pH 7, en présence de RNA transporteur (de souris), par le phénol à 20°C, en tampon phosphate 0,02 M, ou versène 0,05 M, additionné de dodécylsulfate de sodium (0,5 ou 1 %) et de bentonite (1 mg/ml). Le RNA extrait dans la phase aqueuse a été précipité par l'éthanol, redissous, et dialysé 2 jours, à 2°C. D'autre part, la première interphase a été lavée au tampon, additionnée de RNA transporteur, et précipitée, à 2°C, par

Pic de radioactivité du RNA du SR-RSV marqué à l'uridine tritiée et centrifugé 2 h 30 mn à 36 000 t/mn sur un gradient de saccharose 5-20 % (centrifugeuse Spinco L, rotor SW 39).



○—○ Radioactivité du RNA viral;
●—● Densité optique à 260 mμ du RNA transporteur.

l'éthanol. Le RNA résiduel a été extrait du précipité, soit par le phénol, à 80 où 90°C, soit par la méthode de Schmidt-Tannhauser.

Dans les expériences plus récentes, le virus a été traité d'abord par la pronase, qui inactive les nucléases et déprotéinise plus complètement le RNA ([7]). Le RNA a ensuite été extrait comme précédemment. L'interphase, précipitée par l'éthanol et redissoute, a également été traitée par la pronase, et le RNA résiduel a pu alors en être extrait par le phénol, à 20°C.

Les RNA obtenus ont été sédimentés en gradient de saccharose 5-20 %, ou de glycérol 5-30 %, et la composition en nucléotides radioactifs des fractions du RNA marqué au ^{32}P a été analysée ([10]). La densité en Cs_2SO_4 et la résistance à la ribonucléase des RNA marqués ont aussi été déterminées.

RÉSULTATS. — *a. Virus congelé.* — Le RNA extrait des virus, à 20 et 80 ou 90°C, a sédimenté, en gradient de saccharose ou de glycérol, sous forme polydispersée, avec un pic prédominant vers 4-6 S. Le RNA extrait à 80 ou 90° différait davantage du RNA ribosomal par sa teneur en acides adénylique et uridylique (A + U), avec un excès relatif de A (*cf.* tableau).

Composition en bases du RNA viral marqué au ^{32}P (*).

Origine du RNA.	Mode d'extraction.	Souche de virus.	C.	A.	G.	U.	$\frac{A+U}{C+G}$.
Virus congelé	Phénol 20°C	B-RSV-RAV (9) (**)	26,8 ± 0,9	22,3 ± 0,8	31,2 ± 1,3	19,7 ± 0,8	0,76 ± 0,04
		SR-RSV (2)	26,0	23,5	30,8	19,7	0,76
	Phénol 80°C (Interphase)	B-RSV-RAV (9)	23,8 ± 0,3	25,4 ± 0,4	28,0 ± 0,4	22,8 ± 0,3	0,93 ± 0,015
		SR-RSV (2)	23,5	24,9	28,9	22,7	0,91
Virus non congelé	Phénol 20°C (pic 65 S)	B-RSV-RAV (2)	24,1	25,2	27,8	22,9	0,93
		SR-RSV (4)	23,8 ± 0,4	25,2 ± 0,5	28,0 ± 0,5	23,0 ± 0,4	0,93 ± 0,016
	Phénol 80°C ou pronase-phénol 20°C (Interphase)	B-RSV-RAV (1)	23,1	25,8	28,1	23,0	0,95
		SR-RSV (2)	23,8	25,2	28,6	22,4	0,91
Cellules de poule : RNA ribosomal 28 S	Phénol 20°C	– (5)	29,7 ± 0,7	19,3 ± 0,7	33,5 ± 0,8	17,5 ± 0,6	0,58 ± 0,013
RNA ribosomal 18 S	»	– (5)	26,5 ± 0,9	22,9 ± 0,5	29,0 ± 0,6	21,6 ± 0,6	0,80 ± 0,017

(*) C, acide citidylique; A, acide adénylique; G, acide guanylique; U, acide uridylique; C + A + G + U = 100.
(**) Entre parenthèses : nombre de déterminations.

b. Virus non congelé. — L'extraction, à 20°C, du B-RSV-RAV et du SR-RSV, traités ou non par la pronase, a libéré un RNA sédimentant dans la région 65 S (*cf.* figure). Son poids moléculaire peut être estimé à 10^7, suivant Spirin [11], et correspond au poids moléculaire du RNA par virion [3]. Sa composition en bases s'est révélée être la même pour les deux virus, et identique à celle de l'interphase des préparations de virus congelé (*cf.* tableau). Elle correspond à une structure à chaîne unique, qui a été confirmée par la densité en Cs_2SO_4 (1,64), et la dégradation par la ribonucléase. La sédimentation de cet RNA 65 S n'a pas été modifiée par la digestion à la pronase, ce qui exclut qu'il s'agisse d'une nucléoprotéine.

Un RNA similaire a également pu être extrait de l'interphase traitée par la pronase, mais non de l'interphase non traitée.

Ces résultats confirment ceux de Robinson et coll., et montrent que le SR-RSV renferme un RNA à chaîne unique de même haut poids moléculaire et de même composition que celui du B-RSV-RAV. Ils confirment

aussi que la congélation du virus entraîne la dégradation de ce RNA ([6]), peut-être en le rendant accessible à une nucléase attachée à la membrane virale. Malgré cela, et contrairement à celui de l'AMV, le RNA des virus de Rous (et du RAV) peut être extrait en l'absence de pronase. Cependant, une partie des virions paraissent renfermer le RNA viral sous une forme extractible seulement à haute température (le RNA étant alors dégradé), ou après traitement par la pronase.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle J. Crochet.

([2]) M. A. EPSTEIN et S. J. HOLT, *Brit. J. Cancer*, 12, 1958, p. 363.
([3]) L. V. CRAWFORD et E. M. CRAWFORD, *Virology*, 13, 1961, p. 227.
([4]) H. HANAFUSA, T. HANAFUSA et H. RUBIN, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 49, 1963, p. 572 et 51, 1964, p. 41.
([5]) P. VIGIER, A. GOLDE, J. HAREL et L. HAREL, *Réunion du Groupe européen des Virologistes du Cancer*, Royaumont, 1964 (non publié).
([6]) W. S. ROBINSON, A. PITKANEN et H. RUBIN, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.* 1965, 54, p. 137.
([7]) J. HAREL, J. HUPPERT, F. LACOUR et L. HAREL, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2266 et *Cancer Res.* (sous presse).
([8]) A. GOLDE, (en préparation).
([9]) A. GOLDE et P. VIGIER, *Virology*, 15, 1961, p. 36.
([10]) J. HAREL, L. HAREL, F. LACOUR, A. BOER et J. IMBENOTTE, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 645.
([11]) A. S. SPIRIN, *Progress in Nucleic Acid Research*, 1, 1963, p. 301.

(Centre de Recherches sur la Cellule et Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine et Laboratoire Pasteur, Institut du Radium, Paris, 5e.)

IMMUNOLOGIE. — *L'hyperlipidémie par auto-anticorps anti-β-lipoprotéine. Une nouvelle entité pathologique.* Note (*) de M. **Jean-Louis Beaumont**, transmise par M. Bernard Halpern.

Chez un homme de 40 ans, hyperlipidémique et apparemment indemne de paraprotéinémie, on a trouvé un auto-anticorps lié aux β-lipoprotéines avec lesquelles il forme *in vivo* des complexes solubles qui tendent à s'accumuler dans le sang. Cet anticorps a été extrait, titré en hémagglutination passive et inhibé totalement par les β-lipoprotéines de D 1019-1063 lavées. Les caractères communs à cette observation et à une autre précédemment rapportée permettent d'ébaucher les contours de l'hyperlipidémie par auto-anticorps anti-β-lipoprotéine.

— Un auto-anticorps anti-β-lipoprotéine a été trouvé récemment dans le sérum sanguin d'un homme de 57 ans atteint de myélome avec paraprotéinémie γ-A, hyperlipidémie et xanthomatose [(1), (2), (3)]. Chez ce patient, on a pu attribuer l'hyperlipidémie à l'accumulation dans le sang de complexes solubles, formés de β-lipoprotéines et d'anticorps, dont l'épuration est très lente [(2), (3)].

— Cette Note rapporte la découverte d'un anticorps de même type dans un autre cas d'hyperlipidémie, où l'épuration des lipoprotéines légères est aussi ralentie, mais cette fois chez un patient apparemment indemne de myélome et de paraprotéinémie décelables par les moyens classiques.

Matériel et méthodes. — Le cas I (tableau I), celui du myélome, dont les traits ont été décrits précédemment a été étudié de nouveau en même temps que celui qui fait l'objet de cette Note. Le cas II, est celui d'un homme de 40 ans dont l'hyperlipidémie a été trouvée à 34 ans à l'occasion d'une obstruction athéromateuse de l'artère fémorale droite. Au cours de six années, sa cholestérolémie a varié de 3 à 10,4 g et sa triglycéridémie de 2 à 18 g $^0/_{00}$. Hormis l'augmentation considérable des lipoprotéines, la protéinémie est normale, et il n'y a aucun signe de myélome. L'épreuve d'hypervitaminémie A provoquée par voie orale témoigne comme dans le cas I d'un ralentissement considérable de l'épuration des lipoprotéines légères qui transportent les graisses provenant de la digestion (tableau I). En même temps que les sérums provenant de ces deux patients, on a étudié ceux de trois autres sujets hyperlipidémiques et de quatre normaux.

Les anticorps anti-β-lipoprotéine ont été recherchés : 1° dans le sérum entier et dans le sérum débarrassé des β-lipoprotéines (lipoprotéines légères) par ultracentrifugation pendant 20 h à 105 000 g et D 1080; 2° dans un extrait des lipoprotéines ainsi recueillies et traité selon un procédé dérivé de celui employé par Burstein (4), pour préparer l'hétéro-anticorps de lapin antialbumine d'homme à partir de précipités spécifiques. Les temps principaux de cette extraction sont : acidification à pH 1,8 des lipoprotéines provenant de l'ultracentrifugation, adsorptions répétées des

TABLEAU I.

État de la lipidémie dans deux cas d'hyperlipidémie par auto-anticorps.

	Lipidémie à jeun (g °/₀₀) (*).		Vitaminémie A 24 h après l'absorption orale de 500 000 unités de vitamine A ester (unités pour 100 ml de sérum).
	Cholestérol total.	Triglycérides totaux.	
Cas I	4 à 9,9	1,7 à 14	1 100
» II	3 à 10,4	2,1 à 18	2 270
Valeur normale (limite supérieure)	2,4	1,5	<390

(*) La lipidémie à jeun a été variable, on a donné les chiffres extrêmes trouvés.

antigènes présents (β-Lp) par SO_4Ba, dialyse et concentration sous dépression dans des tubes de collodion.

Pour détecter les anticorps, on a utilisé la méthode d'hémagglutination passive (HAP) selon Halpern et coll. ([6]) avec des hématies de lapin sur lesquelles on a fixé, par l'intermédiaire de la benzidine diazotée, comme antigène des β-lipoprotéines préparées par une ultracentrifugation de 18 h à 105 000 g et D 1063 à partir de plusieurs mélanges de sérums humains normaux. Les chylomicrons ont été préalablement enlevés par une centrifugation de 1 h à 25 000 g et D 1006. Avec cet antigène, les meilleures proportions pour sensibiliser les hématies sont de 1 mg dans 3 ml de tampon; 0,30 ml d'hématies à 50 % et 0,25 ml de solution de benzidine. Cet antigène semblait pur à l'analyse immunologique en gélose contre un antisérum humain normal et d'après un test de consommation d'antiglobuline spécialement adapté, il contenait moins de 1 μg de γ-globuline pour 1000 μg de β-lipoprotéine.

Tous les sérums et extraits étudiés ont été préalablement décomplémentés à 56°C pendant 1 h et traités par les hématies de lapin afin d'enlever les agglutinines. Toutes les expériences d'HAP ont été accompagnées de témoins incluant sur la même plaque : des hématies sensibilisées sans sérum ou extrait; des hématies non sensibilisées en présence de chacun des sérums ou extraits étudiés; un antisérum de lapin anti-β-lipoprotéine d'homme de titre connu; le sérum du cas I contenant l'auto-anticorps déjà décrit et de titre connu.

Enfin, toutes les HAP positives ont été contrôlées par une recherche du pouvoir inhibiteur de la β-lipoprotéine. Pour ces recherches, on a utilisé environ 10 unités d'HAP + + + et une lipoprotéine purifiée par deux lavages successifs dans l'ultracentrifugeuse à D 1063.

Résultats (tableau II). — En tenant compte seulement des HAP + + +, on a obtenu :

a. dans le cas I des titres (*exprimés en réciproques des dilutions*) de 12 500 pour le sérum sans lipoprotéines; 625 pour le sérum entier

et 1250 pour l'extrait provenant des β-lipoprotéines contenues dans 8 ml de sérum;

b. dans le cas II, des titres très faibles ou nuls dans le sérum (toujours < 20) un titre de 625 dans l'extrait provenant des β-lipoprotéines de 8 ml de sérum vérifié sur trois extraits différents.

TABLEAU II.

Titres obtenus en hémagglutination passive avec le sérum et les extraits de lipoprotéines provenant de deux cas d'hyperlipidémie par auto-anticorps. Quantité de β-lipoprotéine nécessaire à l'inhibition de la réaction.

	Hémagglutination passive.	
	Titre HAP +++ (exprimés en réciproques des dilutions sériques).	β lipoprotéine (D 1019-1063) qui inhibe 10 unités d'HAP +++ (μg).
Cas I :		
Sérum entier	625	Non étudié
Sérum sans β-lipoprotéines	12 500	5
Extrait des β-lipoprotéines de 8 ml de sérum	1 250	4
Cas II :		
Sérum entier	0	–
Sérum sans β-lipoprotéines	16	Non inhibé
Extrait des β-lipoprotéines de 8 ml de sérum	625	5

L'inhibition complète a été obtenue avec la β-lipoprotéine dans le sérum et l'extrait du cas I ainsi que dans l'extrait du cas II. La quantité d'antigène nécessaire pour inhiber a été semblable dans les deux cas (tableau II). Aucune inhibition n'a été obtenue avec de l'albumine ou des γ-globulines humaines ni avec du sérum humain entier débarrassé de ses lipoprotéines. Une analyse en double diffusion en gélose ([8]) des extraits qui donnaient des HAP positives a montré qu'ils contenaient presque exclusivement des γ1-globulines, des traces d'albumine et pas de β-lipoprotéine.

Des titres nuls ou très faibles et non inhibables ont été trouvés pour les trois autres patients étudiés et les quatre témoins.

Commentaires. — Ces résultats confirment la présence d'un auto-anticorps anti-β-lipoprotéine dans le premier cas décrit, par deux faits nouveaux : 1° la β-lipoprotéine humaine normale à faible concentration inhibe totalement le pouvoir hémagglutinant de cet anticorps alors que les autres antigènes essayés sont inactifs; 2° on a pu l'extraire des complexes qu'il forme avec les β-lipoprotéines du patient lui-même.

Ces mêmes faits authentifient aussi la découverte chez le deuxième patient d'un anticorps lié aux β-lipoprotéines, extractible et inhibable par la β-lipoprotéine normale. L'absence d'anticorps libre dans ce cas

n'est pas surprenante et s'accorde bien avec ce qu'on sait de la plupart des processus auto-immuns déjà connus.

La présence des auto-anticorps étant admise, il est logique de leur attribuer le trouble métabolique qui, dans ces deux cas est caractérisé par l'accumulation dans le sang de lipoprotéines complexées dont le métabolisme est ralenti. L'hyperlipidémie par auto-anticorps apparaît ainsi comme une entité pathologique nouvelle dont les recherches en cours s'efforcent de définir la ou les causes, la fréquence et les conséquences parmi lesquelles l'athérosclérose artérielle pourraît être la principale. En effet, des accidents vasculaires ont été observés dans les deux premières observations ici rapportées.

Enfin, on remarquera que le myélome et la paraprotéinémie qui étaient présents dans le premier cas ne sont pas nécessaires à la production des anticorps et on peut risquer d'en déduire : 1° que le mécanisme générateur de ces anticorps est probablement beaucoup plus général que celui qui conduit au myélome; 2° que la maladie immunitaire génératrice de l'auto-anticorps pourraît être dans certaines circonstances favorables, la cause du myélome plasmocytaire et de la paraprotéinémie. Cette dernière hypothèse n'est pas incompatible avec ce qu'on sait de la fréquence des syndromes par auto-anticorps dans les dysgammaglobulinémies [5].

(*) Séance du 8 novembre 1965.

([1]) J. L. Beaumont, B. Jacotot, C. Vilain et Mme V. Beaumont, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5960.

([2]) J. L. Beaumont, B. Jacotot, Mme V. Beaumont, J. Warnet et C. Vilain, *Nouv. Rev. franç. Hématol.*, 5, 1965, p. 507.

([3]) J. L. Beaumont, B. Jacotot, C. Vilain et Mme V. Beaumont, *Nouv. Rev. franç. Hématol.*, 5, 1965, p. 787.

([4]) M. Burstein et J. M. Fine, *Rev. franç. Et. Clin. et Biol.*, 9, 1964, p. 1075.

([5]) W. Dameshek, *Am. N. Y. Acad. Sc.*, 124, 1965, p. 6.

([6]) B. N. Halpern, M. Jacob, R. Binaghi et J. Parlebas, *Rev. franç. Allergie*, 4, 1961, p. 201.

([7]) B. Jacotot, T. Nguyen Trong et J. L. Beaumont, *Nouv. Rev. franç. d'Hématol*, 5, 1965, p. 777.

([8]) O. Ouchterlony, *Acta Path. Microbiol. Scandinav.*, 32, 1953, p. 231.

(*Groupe de Recherches sur l'Athérosclérose de l'I.N.S.E.R.M., Hôpital Boucicaut*, 78, *rue de la Convention, Paris*, 15e.)

IMMUNOLOGIE. — *L'influence de l'hypersensibilité à réaction retardée sur l'anaphylaxie passive cutanée.* Note (*) de M. **Gontran Gillissen**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La réaction de l'anaphylaxie passive cutanée (APC) avec un système immunologique hétérologue est diminuée chez les animaux sensibilisés par le BCG ou par le dinitro-chlorobenzène (DNCB) par comparaison avec les animaux non sensibilisés ou présentant une hypersensibilité à réaction immédiate. Un extrait de cellules péritonéales provenant d'animaux présentant une hypersensibilité à réaction retardée donne, lorsqu'il est mélangé à l'antisérum, un résultat comparable chez les animaux normaux par rapport à un extrait cellulaire provenant d'animaux non sensibilisés.

Les globules blancs (lymphocytes) sont responsables des phénomènes de l'allergie du type retardé. Ils contiennent des anticorps. Ceci a pu être démontré par des méthodes indirectes [(1) à (4)] ou directement par différentes méthodes sérologiques (5). Mais les preuves de l'existence d'anticorps sessiles dans l'allergie à réaction retardée ne donnent pas encore une explication du caractère retardé puisqu'on peut trouver des anticorps cellulaires dans l'allergie à réaction immédiate également. Nous nous sommes donc demandé si des animaux présentant une hypersensibilité à réaction retardée se comportent d'une façon différente envers une APC par rapport aux animaux non sensibilisés ou à ceux qui présentent une sensibilité à réaction immédiate. Dans le cas d'une réponse positive, il faudrait examiner si un extrait cellulaire de tels animaux sensibilisés donne un effet comparable.

Techniques. — 1° Des cobayes de 350 à 400 g ont été sensibilisés par injection sous-plantaire de 3 mg de BCG en 0,1 ml d'eau physiologique, par application d'un tampon trempé dans une solution de DNCB à 5 % dans l'acétone sur la peau rasée de la nuque ou par une injection sous-cutanée de 1 ml d'une solution de 2 mg de sérumalbumine humaine par millilitre. Les animaux témoins non sensibilisés ont été gardés pendant le même temps dans les mêmes conditions.

2° L'APC s'est faite selon la technique d'Ovary (6) et la méthode d'évaluation de Voisin (7) avec des groupes de 9 à 10 animaux en utilisant un antisérum provenant de lapins immunisés à la sérumalbumine de Bœuf. L'endroit de l'injection a été choisi selon un carré latin incomplet. La dose d'antigène injectée 5 h après était de 0,5 ml d'une solution de sérumalbumine de Bœuf à 1 mg par millilitre.

3° Pour une analyse de la fonction cellulaire en vue d'une influence sur l'APC on a fait un prélèvement des cellules péritonéales (comprenant environ 70 à 80 % d'éléments lymphocytaires) à des cobayes normaux ou sensibilisés 24 h après l'injection de 3 ml d'huile de paraffine dans la cavité péritonéale. Après lavage, les cellules ont été reprises par de l'eau physiologique; ces cellules se trouvaient à une concentration de 2.10^8 par

millilitre; puis on les détruit en les congelant et les décongelant quatre fois de suite. Après centrifugation, l'extrait surnageant a été mélangé à volume égal avec des dilutions de l'antisérum antialbumine de bœuf et gardé au froid jusqu'au moment de l'injection. Les cobayes témoins ont reçu la même dose d'antisérum mais sans extrait. Le test de l'APC a été fait de la façon décrite plus haut.

RÉSULTAT. — Les cobayes sensibilisés avec le BCG ou avec le DNCB, c'est-à-dire dans le sens d'une hypersensibilité à réaction retardée, montrent à l'APC avec un système hétérologue une réaction nettement plus faible que ceux qui ont été sensibilisés avec l'albumine humaine, c'est-à-dire dans le sens d'une hypersensibilité à réaction immédiate ou qui n'ont pas été sensibilisés du tout (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

Influence de la sensibilisation sur l'APC.

(Superficie moyenne de la réaction en millimètres carrés).

Conc. rél. d'anticorps (antisérum anti-albumine de Bœuf).	Cobayes, BCG.	Témoins.	Diff. (%).	Cobayes, DNCB (*).	Témoins.	Diff. (%).	Cobayes, alb. hum.	Témoins.	Diff. (%).
1.....	15	31	−51,7	0,5	19	−97,4	45	53	−15,1
2.....	29	43	−32,6	12	42	−71,5	73	72	+ 1,3
4.....	38	64	−40,6	24	74	−67,6	89	93	− 4,4
8.....	82	121	−40,7	45	121	−62,8	122	144	−15,3

(*) Ces animaux ont été soumis au test 11 jours après la sensibilisation par le DNCB. L'antisérum a été dilué avec un sérum normal de Lapin.

La même diminution de la réaction peut être observée quand l'antisérum a été injecté mélangé à un extrait cellulaire provenant d'animaux sensibilisés avec le BCG, mais non lorsque l'extrait cellulaire provient d'animaux non sensibilisés ou sensibilisés dans le sens d'une hypersensibilité à réaction immédiate (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

Influence des extraits cellulaires sur l'APC.

(Différence de la superficie moyenne de la réaction en pour-cent).

Conc. rél. d'anticorps (antisérum antialbumine de Bœuf).	Extrait BCG (*) et témoin.	Extrait albumine (*) humaine et témoin.	Extrait normal (*) et témoin.
1.................	−52,7	+ 2,3	+26,3
2.................	−30,0	+ 4,6	+11,2
4.................	−44,3	+13,3	+ 6,4
8.................	−32,1	−	+ 0,9

(*) Extrait cellulaire provenant de cobayes sensibilisés avec le BCG, avec l'albumine humaine ou non sensibilisés.

Ces observations font donc supposer qu'un organisme présentant une hypersensibilité à réaction retardée, et spécialement les globules blancs d'un tel organisme, contiennent un facteur inhibiteur non spécifique qui agit sur le système immunologique mis en jeu par la réaction anaphylactique, c'est-à-dire du type immédiat.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) M. W. CHASE, *Proc. Soc. exp. Biol.* (N. Y.), 59, 1945, p. 134.
(2) T. WESSLÉN, *Acta tuberc. scand.*, 26, 1952, p. 38.
(3) C. B. FAVOUR, *Proc. Soc. exp. Biol.* (N. Y.), 65, 1947, p. 269.
(4) D. H. HEILMAN, *Texas Rep. Biol. Med.*, 21, 1963, p. 136.
(5) G. GILLISSEN, *Rev. Immunol.*, 27, 1963, p. 43; *Klin. Wschr.*, 43, 1965, p. 590.
(6) Z. OVARY, *Progress in Allergy*, 5, 1958, p. 459.
(7) G. A. VOISIN et F. TOULLET, *Ann. Inst. Pasteur*, 104, 1963, p. 169.

CANCÉROLOGIE. — *Inhibition de la multiplication du virus de la myéloblastose* (AMV) in vitro *par la guanidine* (1). Note (*) de Mmes **Fanny Lacour, Odette Weiler**, M. **Thomas Huynh** et Mlle **José Imbenotte**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La guanidine à la concentration de 10^{-4} à 10^{-3} M inhibe la multiplication *in vitro* de certains virus infectieux à RNA, mais n'affecte pas, à cette concentration, les activités métaboliques ni la croissance des cellules non infectées. L'action de la guanidine a été attribuée à l'inhibition de la RNA réplicase virale dans le cas de l'infection par le poliovirus [(2), (3)]. Nous avons observé cet effet inhibiteur de la guanidine sur la multiplication du virus de l'AMV, virus oncogène à RNA produit par des cellules myéloblastiques cultivées en suspension.

Les leucémies ont été induites par injection de l'AMV virus BAI, souche A à des poussins Leghorn brun âgés de 3 jours provenant de notre élevage. Cette souche provient du « Poultry Research Center » d'Edinbourg et l'absence du virus de la lymphomatose a été vérifiée régulièrement par P. Vigier et A. Golde par le test de l'interférence avec le virus du sarcome de Rous.

Les cellules myéloblastiques ont été isolées à partir de sang leucémique prélevé par ponction cardiaque entre 14 et 21 jours après l'inoculation. La culture *in vitro* a été faite dans le milieu 199 avec 0,40 μg d'acide folique par millilitre, 0,5 % de glucose et 50 % de sérum de poulet [(4), (5)].

Dans ces conditions, on peut maintenir les cellules en culture pendant plusieurs mois, et la production virale est élevée pendant des semaines.

Pour le marquage du RNA cellulaire au ^{32}P, les cellules ont été cultivées dans un milieu d'Eagle sans phosphate avec une quantité égale de sérum de poulet dialysé contre du NaCl 0,14 M et incubées pendant 48 h avec du $H_3{}^{32}PO_4$ sans entraîneur à la dose de 100 μC par millilitre de suspension cellulaire.

L'action déphosphorylante du virus sur l'adénosine triphosphate a été utilisée pour l'estimation quantitative de la production virale. L'activité ATPasique a été déterminée par le dosage direct du phosphore minéral libéré par l'hydrolyse enzymatique de l'ATP selon la technique de Colowick et Kaplan (6).

Dans toutes nos expériences, nous avons utilisé les cellules 2 jours après leur mise en culture. Elles ont alors été sédimentées, remises en suspension à la concentration de 5.10^7 par millilitre et séparées en deux parties aliquotes, réparties chacune dans plusieurs flacons. Dans la première partie

seulement, nous avons ajouté au milieu du chlorydrate de guanidine à la concentration de 8.10^{-4} M (cultures G); la deuxième partie nous servait de témoin (cultures T).

Après 48 h les cellules des cultures G et T ont été sédimentées par centrifugation et après prélèvement du surnageant elles ont été remises en culture dans du milieu neuf sans guanidine. Par la suite, le milieu a été changé toutes les 48 h.

L'activité ATPasique a été déterminée sur un échantillon de chaque surnageant.

Activité ATPasique des milieux de culture (surnageant) exprimée en microgrammes de phosphore minéral libéré en 1 mn par millilitre.

		Expérience n°					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
Après 48 h d'incubation :							
Témoin T		29	30,8	29	27	22,8	27,1
Guanidine G		0,5	0	0,5	16,6	18	22
Changement du milieu :							
48 h d'incubation. sans guanidine.	T	–	–	–	26,9	24	28,6
	G	–	–	–	0	0,6	7,1
Changement du milieu :							
48 h d'incubation. sans guanidine.	T	–	–	–	–	21,6	23
	G	–	–	–	–	0	0

Les résultats figurant sur le tableau montrent que dans six expériences la production virale des cellules myéloblastiques cultivées pendant 48 h en présence de guanidine baisse au point que les surnageants n'ont plus d'action déphosphorylante sur l'adénosine triphosphate et que la quantité de phosphore libéré par hydrolyse enzymatique de l'ATP n'est plus mesurable. Cet effet de la guanidine se manifeste soit d'emblée après 48 h (expériences n°s 1, 2 et 3) soit progressivement (expériences n°s 4, 5 et 6); par contre l'activité ATPasique des surnageants témoins varie très peu. Nous avons vérifié par ailleurs que l'ATPase du virus était insensible à l'action de la guanidine 8.10^{-4}M.

Nous avons également étudié l'effet de la guanidine sur la production des virions infectieux en éprouvant *in vivo* l'infectiosité des surnageants : 13 poussins Leghorn brun âgés de 3 jours ont reçu une injection intraveineuse de 0,25 ml de surnageant G après 48 h de culture en présence de guanidine, surnageant dont l'activité ATPasique était nulle. Parallèlement 12 autres poussins de même souche, de même âge ont été inoculés dans les mêmes conditions avec le surnageant T des cellules cultivées dans un milieu sans guanidine [surnageant libérant 17 μg de phosphore par

millilitre en 1 mn correspondant à $2{,}6.10^{10}$ particules physiques selon Mommaerts et coll. ([7]) ou $1{,}3.10^{6}$ particules infectieuses].

Au bout de huit semaines les 13 poussins de la première série (surnageant G) étaient indemnes de leucémie alors que la totalité des témoins étaient morts d'une leucémie dont la durée d'évolution moyenne était de 28,7 jours.

Ces résultats montrent que la baisse de l'activité ATPasique correspond bien à une baisse de la production de virions et que le contact des cellules myéloblastiques avec la guanidine pendant 48 h entraîne une diminution de la production virale qui est au moins 1000 fois moins importante. En effet, il est possible que l'inhibition ne soit pas totale et qu'un délai d'observation beaucoup plus long nous eut permis de voir apparaître des leucémies tardives ou des tumeurs rénales comme on peut le constater lorsque l'inoculum a un titre inférieur à 10^{3} particules infectantes.

Des numérations cellulaires faites au cours des expériences n'ont pas montré de différences dans le nombre de cellules des cultures T et des cultures G, ni dans leur viabilité appréciée par la coloration à l'éosine.

L'activité métabolique de ces cellules a été estimée par le taux de synthèse du RNA déterminé par la radioactivité du ^{32}P incorporé. Les cellules en présence de guanidine synthétisent du RNA, toutefois la synthèse totale calculée par la radioactivité spécifique du RNA extrait ne représentait en moyenne que 50 % de celle du RNA des cellules cultures T. Par contre, dans les cellules myéloblastiques, en absence de guanidine, la synthèse du RNA est nettement supérieure à celle des cellules de la moelle normale.

Holland ([8]) a noté un effet similaire sur la synthèse du RNA des cellules hôtes au cours de l'infection par le poliovirus en présence de guanidine 10^{-3} M, mais on sait que dans ce cas, même en absence de guanidine, l'infection virale inhibe la synthèse du RNA cellulaire. Il est donc difficile d'admettre que l'interprétation du phénomène puisse être la même dans le cas de l'infection par le virus AMV et dans celui de l'infection par le poliovirus.

En conclusion, s'il nous a paru intéressant de signaler l'effet inhibiteur de la guanidine sur un virus oncogène, le virus de la myéloblastose aviaire, il faut cependant, avant d'envisager une éventuelle application pratique de ce phénomène tenir compte d'une part de la toxicité *in vivo* de la guanidine et d'autre part du fait que son action antivirale pourrait être diminuée ou supprimée par des métabolites essentiels de la cellule normale ([9]).

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique. Contrat n° 61-Fr-060.

([2]) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5001.

([3]) D. Baltimore, H. J. Eggers, R. M. Franklin et J. Tamm, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 843.

([4]) G. S. Beaudreau, C. Becker, D. G. Sharp, J. P. Painter et J. N. Beard, *J. Nat. Cancer Inst.*, 20, 1958, p. 351.

([5]) M. Rosenbergowa, F. Lacour et J. Huppert, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5145.

([6]) S. P. Colowick, N. O. Kaplan, *Methods in enzymology*, II Academic Press., 1955, p. 593.

([7]) E. B. Mommaerts, D. G. Sharp, A. Eckert, D. Beard et J. N. Beard, *J. Nat. Cancer Inst.*, 14, 1954, p. 1011.

([8]) J. J. Holland, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 23.

([9]) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus* 259, 1964, p. 949.

(Laboratoire d'Immunologie, Institut Gustave Roussy, 16 bis, avenue Paul-Vaillant Couturier, Villejuif.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 NOVEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

A l'occasion de la mise en orbite du premier satellite expérimental français, M. **JEAN COULOMB** s'exprime en ces termes :

MES CHERS CONFRÈRES,

Je suis heureux de l'occasion qui m'est donnée par notre Président de rendre hommage à ceux qui ont réalisé et mis en œuvre la fusée *Diamant*, dont vous savez tous qu'elle vient, dès son premier essai, de mettre en orbite un satellite français expérimental.

Je le fais d'autant plus volontiers que le Centre national d'Études spatiales n'a guère joué dans cette opération qu'un rôle de commanditaire. Les félicitations de l'Académie doivent aller à la Délégation ministérielle à l'Armement et aux Industries qu'elle a animées, en particulier à la Société d'Études et de Réalisation des Engins balistiques. Le rôle des astronomes et géophysiciens français va maintenant commencer. Le premier satellite qui utilisera la fusée *Diamant*, D 1, sera encore un satellite technologique; il servira de banc d'essai pour les équipements français, mais il comportera déjà une horloge embarquée qui lui permettra de jouer le rôle de satellite géodésique; il aura plusieurs versions, et la version dite D 1 D qui comportera des réflecteurs laser permettra, nous l'espérons, d'obtenir des résultats géodésiques importants.

Nous avons prévu ensuite le satellite D 2, qui doit faire des expériences sur l'hydrogène atomique dans le soleil et la géocouronne, et le satellite D 3 qui sera un satellite météorologique mais d'une nature très différente de ceux qui ont été lancés jusqu'ici. En fait le transfert de notre champ de tir depuis Hammaguir jusqu'à la Guyane va perturber nos projets, mais nous nous occupons déjà d'y parer.

Je m'arrête ici car je n'aime pas beaucoup hypothéquer l'avenir. J'espère qu'il me permettra de revenir devant l'Académie sur des travaux français faits avec l'aide des satellites artificiels. Nous souhaitons tous qu'ils soient scientifiquement importants.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la Conference of European Biological Editors qui aura lieu à Paris les 13 et 14 décembre 1965, sous les auspices de l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture (UNESCO) et de l'Union Internationale des Sciences Biologiques (I. U. B. S.).

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **André Gougenheim**, *Cours d'Océanographie physique (Théories de la circulation générale, Houles et vagues)*, par Henri Lacombe dont il a écrit la *Préface*.

— par M. **Arvid J. Hedvall**, *Uber die Aktivität der Oberflächen Fester Körper*, par lui-même.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Louis de Broglie**, *Connaissance des Temps ou Mouvements célestes pour l'an* 1966, *à l'usage des Astronomes et des Navigateurs*, publiée par le Bureau des Longitudes;

— par M. **Robert Debré**, un Ouvrage intitulé *L'Aplasie myélo-lymphoïde de l'irradiation totale, Expression, Applications, Traitement*, par Georges Mathé, Jean-Louis Amiel, Léon Schwarzenberg; *Préface* de Z. M. Bacq.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° La Physique dans l'Industrie et au Laboratoire : *Éléments des Échanges thermiques*, par Louis Weil.

2° *Contribution à l'interprétation des mesures de débit et de rabattement dans les nappes souterraines*, par R. Brémond; *Préface de* Yvan Cheret.

3° Wenner-Gren Foundation for Anthropological Research, Incorporated : *Report for the Fiscal Year* (February 1, 1963-January 31, 1964).

4° *Refuerzo De Obras*, par F. Derqui.

5° *Istoriko-Matematitcheskie Issledovanija (Recherches d'Histoire des Mathématiques* sous la Direction de G. F. Rybkine et A. P. Youschkevitch).

6° Academiei Republicii Populare Romane : *Omagiu Lui Nicolae Gh. Lupu, Cu Prilejul Implinirii A* 80 *de Ani*.

7° Id. *Ampelografia*, Tomes IV, V, VI, par Gherasim Constantinescu, Elena Negreanu, Victor Lazarescu, Ilie Poenaru, Olga Alexei, Gheorghe Mihalca, Camelia Boureanu.

8° Id. *Formatia Reticulata*, par O. Sager, A. Mares, V. Nestianu.

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le **Président** informe l'Académie que la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 8 décembre, au lieu du lundi 6, afin que les Membres qui le désireraient, puissent assister le lundi à la séance annuelle des prix de l'Académie des sciences morales et politiques.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES PÉRIODIQUES. — *Ergodicité présentée par les intégrales des systèmes de deux équations différentielles périodiques en l'absence de solutions cycliques.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**, Membre de l'Académie.

Application des propriétés topologiques du tore à deux dimensions.

Dans mes deux Notes précédentes (1) j'ai démontré sur des exemples (et fourni tous les éléments d'une démonstration embrassant les cas les plus généraux) une propriété topologique essentielle du tore à deux dimensions. Ces Notes constituaient l'indispensable préparation de celle-ci, où la dite propriété servira de base à l'étude de l'ergodicité présentée par les solutions d'un système différentiel formé par deux équations périodiques, en l'absence d'intégrales cycliques.

Je conserve, sans les définir à nouveau, toutes les notations introduites dans les deux Notes précédentes.

La théorie exposée pour les méridiens $C^1(x)$ vaut pour les parallèles $P^1(y)$.

Supposons qu'à la fois une ligne μ_1^x et une ligne λ_1^y soient coupées respectivement par les lignes $x_1 = p - 1, p, p + 1$, $y_1 = q - 1, q, q + 1$. Il existe un continu R de type (0, 1) coupant tous les parallèles et tel que si $M_0(x_0, y_0, 0)$ est sur R, son conséquent M_1 est sur le même parallèle $(y_1 = y_0 + q)$.

R a pour image dans le plan $z = 0$ une ligne indéfinie Ψ_1 de période (0, 1), joignant un point b_0 de λ_0 au point b'_0, congruent sur λ'_0. Évidemment Φ_0 et Ψ_0 se coupent. Un point $M_0(x_0, y_0, 0)$ de leur rencontre a pour conséquent $M_1(x_0 + p, y_0 + q, 1)$. La trajectoire $T(M_0)$ est un cycle se fermant au bout d'un tour de z. Si donc l'équation (1) n'admet pas de cycles parmi ses trajectoires, et si a_1, b_1 et c_1, d_1 sont respectivement les longitudes x_1 et les latitudes y_1 extrêmes de G_1, l'une au moins des deux différences $b_1 - a_1$ et $d_1 - c_1$ est inférieure à 4.

Mais, pareillement, quel que soit n, la section G_n de l'ensemble des $t(N_0)$ pour $z = n$, comprise dans $a_n \leqq x_n \leqq b_n$, $c_n \leqq y_n \leqq d_n$, vérifie l'une au moins des deux conditions : $b_n - a_n < 4$ ou $d_n - c_n < 4$. Sinon il y aura des trajectoires cyliques de périodes p_n, q_n, n.

Soient $I_n(N_0)$ et $i_n(N_0)$ respectivement les points $(x_n - x_0, y_n - y_0, n)$, ou $(X_n - X_0, n)$, et $|(X_n - X_0)/n, 1|$, puis W_n et ϖ_n l'ensemble des $I_n(N_0)$, dans le plan $z = n$ et celui des $i_n(N_0)$ dans $z = 1$. W_n est contenu dans le rectangle $W'_n(a_n - 1 < x < b_n, c_n - 1 < y < d_n)$; ϖ_n est dans le rectangle ϖ'_n homothétique du précédent, avec le rapport $1/n$. Pour tout N_0,

l'ensemble d'accumulation des extrémités $i_n(N_0)$ des vecteurs $N_0N/_n n$ est dans ϖ'_p, quel que soit p. Si chacune des conditions $b_n - a_n < 4$ ou $d_n - c_n < 4$ est respectivement vérifiée pour une infinité de valeurs de n, le vecteur N_0N_n/n a une limite $\varphi(\alpha, \beta, 1)$ indépendante de N_0, et pour tout n, respectivement $n\alpha$, $n\beta$ sont compris entre $a_n - 1$ et b_n entre $c_n - 1$ et d_n. *C'est l'ergodicité.*

Dans ce dernier cas, si l'un au moins de α et de β est irrationnel, il ne saurait y avoir de cycle. Si $\alpha = p_n/n$, $\beta = q_n/n$, p_n et q_n étant entiers, l'existence de cycles n'est pas impossible. Seulement ils ont tous le même système irréductible de périodes p_n, q_n, n, la valeur de n étant unique. L'ergodicité est réalisée. Mais, si toutes les trajectoires ne sont pas des cycles, toute trajectoire non cyclique est instable.

Supposons qu'il existe deux cycles de périodes respectives p, q, n et r, s, n, avec $p \neq r$, $q \neq s$. Ces cycles seront représentés dans U_3 par $t(H_0)$, $t(J_0)$, H_0 et J_0 étant deux points de G_0. Les vecteurs $H_n - H_0$, $J_n - J_0$ sont respectivement (p, q, n) et (r, s, n). Les vecteurs $H_{mn} - H_0$, $J_{mn} - J_0$, m étant entier positif, seront (mp, mq, mn) et (mr, ms, mn); mp et mr sont compris entre a_{mn} et b_{mn}, mq et ms entre c_{mn} et d_{mn}. Soient h/m et j/m deux fractions comprises entre p et r, entre q et s respectivement; il existera des cycles de périodes h, j, mn. Dans le plan $z = 1$, les couples de périodes rapportées au nombre de tours accomplis par z, soit l'ensemble des points h/mn, j/mn, sera partout dense dans le rectangle de sommets opposés $(p/n, q/n)$ et $(r/n, s/n)$.

Notons que, si p, q, n sont les périodes irréductibles d'un cycle, les trois nombres p, q, n ne sont pas nécessairement premiers entre eux dans leur ensemble.

Soit $\nu_0(x_0, y_0, 0)$ un point intérieur à G_0, puis, h et k étant deux entiers, $A_1(\xi_1, \eta_1, 1)$ avec $\xi_1 = x_0 + h$, $\eta_1 = y_0 + k$, enfin $\nu_1(2 - h, 2 - k, 1)$. Joignons A_0 à A_1, ν_0 à ν_1 par des arcs disjoints, où z ne cesse pas de croître et dont les tangentes aux extrémités sont parallèles à Oz. La trajectoire $t(A_0)$ joindra A_0 à A_2 (2, 2, 2) en passant par A_1. Ce sera un cycle de périodes (2, 2, 2), sans réduction possible à un cycle de périodes (1, 1, 1).

Considérons le système $dx/dz = F_1(x, z)$, $dy/dz = F_2(x, y, z)$, F_1 et F_2 ayant les périodes habituelles. F_1 est supposée vérifier une condition (celle de Lipschitz par exemple) entraînant l'unicité de la trajectoire passant par le point quelconque (x_0, z_0). Hypothèse analogue pour F_2; (x_0, y_0) étant un point quelconque de G_0 les trajectoires sont

$$x - x_0 = f_1(x_0, z), \qquad y - y_0 = f_2(x_0, y_0, z),$$

avec $f_1(x_0, 0) = 0$, $f_2(x_0, y_0, 0)$ indépendamment de x_0, y_0, et f_1 étant périodique en x_0, f_2 en x_0 et y_0.

α étant le nombre rotationnel de f_1 en z, si $x_n = f_1(x_0, n)$ les méridiens $C^1(x_n)$ se succèdent sur C^2 dans l'ordre des points d'abscisse curviligne $n\alpha$

sur une circonférence de longueur 1 (et même $x_n - x_0$ est compris entre les mêmes entiers que $n\alpha$ quand α est irrationnel).

Quand α est rationnel et vaut p/q irréductible, il existe au moins un ξ_0 (au moins q distincts sur $0 \leqq x_0 < 1$) tels que la suite $C^1(\xi_h)$ soit cyclique : $\xi_{h+q} = \xi_h + p$ pour tout h. Quel que soit x_0 distinct des ξ_0, les $C^1(x_{k+mq})$ tendent vers un $C^1(\xi_h)$ pour $m\infty$.

En conséquence $(y_n - y_0)/n$ tend vers β, se déterminant sur un $C^1(\xi_h)$ et indépendant de x_0 et de y_0. Il y a ergodicité, mais instabilité, au moins pour les $T(x_0, y_0)$ si x_0 n'est pas un ξ_0.

Si β est rationnel et vaut r/s irréductible, il y a des cycles. Mais ils ont tous les mêmes périodes, celle de z étant le p. p. c. m. de q et de s. Les trajectoires non cycliques sont alors instables.

Dans $G_n(z = n)$, les images μ_n, μ'_n des côtés $A_0C_0(x_0 = 0)$ et $B_0D_0(x_0 = 1)$ sont les segments de droite d'abscisses ξ_n, $\xi_n + 1$ $[\xi_n = f_1(0, n)]$ et d'ordonnées y_n ; $\eta_n < y_n < \eta_n + 1$ $[\eta_n = f_2(0, 0, n)]$ Ω_n, Ω'_n sont les droites indéfinies d'abscisses ξ_n, $\xi_n + 1$. Entre elles se trouve la totalité de G_n, et en particulier les images λ_n, λ'_n de $A_0B_0(y_0 = 0)$ et $C_0D_0(y_1 = 1)$. Les λ_n^y pour $0 \leqq y_0 \leqq 1$, images des parallèles de latitude y_0, sont compris entre λ_n et λ'_n.

$y_p - y_0 = f_2(x_0, y_0, p)$ ayant la période 1 en x_0 et y_0, cette égalité vaut quels que soient x_0 et y_0 (et non pas seulement pour N_0 situé dans G_0) ; x_0 ne changeant pas, si nous faisons croître y_0 d'une valeur entière à la suivante, y_p croîtra et d'une unité, donc en valeur absolue la variation de $f_2(x_0, y_0, p)$ sera inférieure à 1 et, avec $\delta = \delta(x_0, y_0, p)$,

$$y_p - y_0 = f_2(x_0, 0, p) + \delta, \qquad \delta^2 < 1,$$

quels que soient x_0 et y_0. Dès lors, m étant entier positif (on arriverait aux mêmes conclusions avec le même nombre β, pour m et n infinis négatifs)

$$y_{(m+1)p} - y_{mp} = f_2(x_{mp}, 0, p) + \delta_m.$$

Posons

$$\sum_{k=0}^{k=m-1} f_2(x_{kp, 0, p}) = m A_m(x_0, p);$$

$$y_{mp} - y_0 = m A_m(x_0, p) + \varepsilon m, \qquad \varepsilon < 1.$$

Soit j le maximum de $|f_2(x_0, y_0, 1)|$. Si

$$mp < n < (m+1)p, \qquad |y_n - y_{mp}| < pj$$

et

$$y_n - y_0 = m A_m(x_0, p) + \varepsilon(m + pj), \qquad \text{avec} \quad \varepsilon^2 < 1.$$

Nous pouvons changer x en ω croissant avec x, $\omega - x$ ayant la période 1, et tel que, quel que soit x_0, à x_k correspond $\omega_k = \omega_0 + k\alpha$. Soit $g(\omega, p) = f_2(x, 0, p)$. Quand m croît indéfiniment, $A_m(x_0, p)$ tend vers $I_p = \int_0^1 g(\omega, p)\, d\omega$, indépendamment de x_0. Dès lors, les limites d'indéter-

mination de $(y_n - y_0)/n$ pour $n \infty$ diffèrent de I_p/p de moins de $1/p$ en valeur absolue et $y_n - y_0/n$ tend vers une limite β indépendante de (x_0, y_0). Il y a ergodicité.

Pour revenir au cas général, est-il possible qu'en l'absence de cycles, les intervalles (a_n, b_n), (c_n, d_n) oscillent d'une longueur inférieure à 4 vers des longueurs de plus en plus croissantes, pourvu que l'un des deux soit toujours inférieur à 4? Ou au contraire, un seul au plus a-t-il une longueur croissant indéfiniment? Ce cas-là n'est-il pas uniquement celui où une des fonctions inconnues x ou y ne figure pas dans l'une des équations du système?

Si $(d_n - c_n)/n$ reste supérieur à un nombre k positif, les lignes ψ_n analogues aux ψ_n et où $y_n - y_0$ est entier deviennent de plus en plus nombreuses. Si le $n^{\text{ième}}$ transformé de tout $C^1(x)$ vérifie $M_n(x) - m_n(x) > 1$, il y a sur tout μ_n^x un point où $x_n - x_0$ est entier. Mais en l'absence de cycle ces points ne doivent pas former un continu dont l'homologue dans G_0 joindrait λ_0 à λ'_0.

Dans le cas général, la limitation supérieure par le nombre 4 des deux différences $b_n - a_n$ et $d_n - c_n$ doit beaucoup simplifier l'étude de l'ensemble d'accumulation des points M_n où une trajectoire $T(M_0)$ coupe C^2.

Pour le système périodique $dX(x, y, u, z)/dz = F(X, z)$, le tore S^4 (coordonnées circulaires) à quatre dimensions dans U^5 sera représenté dans U^4 (coordonnées cartésiennes) par le cube $K_0(0 \leqq x, y, u, z \leqq 1)$ de base $G_0(0 \leqq x, y, u \leqq 1)$ $(z = 0)$ changé par les trajectoires en $G_1(x_1, y_1, u_1)$ dans l'espace $U^3(1)$, où $z = 1$. Les faces de G_0 : λ_0 et λ'_0, μ_0 et μ'_0, ν_0 et ν'_0 (les notations différant du cas de S^3), savoir $x = 0$ et 1, $y = 0$ et 1, $u = 0$ et 1, sont changées en les surfaces λ_1 et λ'_1, ... (On supposera x_1 minimal à l'origine.) Imprimons à λ_1, λ'_1 toutes les translations $(0, q, r)$. Nous limitons dans $U^3(1)$, par deux surfaces Λ_1, Λ'_1, une zone V_1 contenant la totalité de G_1 et, en particulier, μ_1, μ'_1. A celles-ci appliquons toutes les translations $(0, 0, r)$. Nous limitons dans V_1 une zone W_1, sorte de tube invariant par u, $u + 1$ et où se trouvent ν_1, ν'_1.

Si x_1 prend sur λ_1 les valeurs $p - 1$, p, $p + 1$, nous mettons en évidence un continu φ_1 joignant λ_1 à λ'_1, sur lequel $x_1 - x = p$, et correspondant par biconnexité de mailles ε à la surface latérale d'un prisme rectangulaire dont les rectangles de base correspondent à deux continus situés sur λ_1 et λ'_1.

Si y_1 prend sur μ_1, u_1 sur ν_1, respectivement les valeurs $q - 1$, q, $q + 1$ et $r - 1$, r, $r + 1$, dans le cube $0 < x_1 - p, y_1 - q, u_1 - r \leqq 1$, les λ_1, λ'_1, ... ou leurs congruents sont représentés.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3917 et 4293.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Groupoïdes structurés quasi-quotient et quasi-cohomologie*. Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. René Garnier.

Symétrisé d'un graphe structuré. Théorème d'existence d'un groupoïde structuré ou d'un demi-groupe structuré quasi-quotient d'un graphe multiplicatif structuré. Construction de ce groupoïde comme structure quasi-quotient de la quasi-catégorie libre structurée associée à un symétrisé du graphe structuré sous-jacent. Définition et théorème d'existence d'un foncteur de quasi-cohomologie.

Cette Note fait suite à [(1) et (2)]. Nous désignons par $\mathcal{M}$ et $\hat{\mathcal{M}}$ des catégories pleines d'applications telles que $\mathcal{M}_0$ et $\hat{\mathcal{M}}_0$ soient des univers et que $\mathcal{M} \subset \hat{\mathcal{M}}$, par P un foncteur d'homomorphismes $(\hat{\mathcal{M}}, \underline{P}, \hat{H}^{\cdot})$ résolvant à droite et $\hat{\pi}$-compatible, où $\hat{\pi}$ est l'application $\hat{\mathcal{M}}_0$-produit. Soit

$$p = (\mathcal{M}, \underline{P}\iota, H^{\cdot}), \qquad \text{où} \quad H = \overset{-1}{\underline{P}}(\mathcal{M}) \subset \hat{\mathcal{M}}_0.$$

1. Symétrisé d'un graphe p-structuré. — Si $[C] = (C, \beta, \alpha)$ est un graphe (orienté), nous notons $[C]^*$ le graphe dual (C, α, β) de $[C]$ et $[C]_0$ la classe des sommets de $[C]$. Soit $\mathcal{G}(p)_0$ la classe des graphes p-structurés (3) et $\mathcal{G}(p)$ la catégorie des homomorphismes entre graphes p-structurés, dont les éléments sont identifiés aux triplets $([C'], h, [C])$ tels que

$$h \in H, \qquad ([C], \alpha(h)) \in \mathcal{G}(p)_0, \qquad ([C'], \beta(h)) \in \mathcal{G}(p)_0$$

et que $([C'], \underline{p(h)}, [C])$ soit un homomorphisme entre graphes. Si $([C], s) \in \mathcal{G}(p)_0$, on désigne par s_0 la p-sous-structure de s telle que $p(s_0) = [C]_0$.

Définition. — Soit $e = ([C], s) \in \mathcal{G}(p)_0$. On dira que $\bar{e}$ est un *p-symétrisé* de e s'il existe un graphe $[C']$ tel que $C \cap C' = [C]_0$, un

$$\bar{g} = ([C']^*, g, [C]) \in \mathcal{G}(p)_\gamma$$

tel que $p(g)(x) = x$ si $x \in [C]_0$, et si $\bar{e}$ est une somme fibrée dans $\mathcal{G}(p)$ de

$$(([C], s \underset{p}{\leftarrow} s_0, [C]_0), ([C'], g.s \underset{p}{\leftarrow} s_0, [C]_0)).$$

En particulier, si $[C] = (C, \beta, \alpha)$ est un graphe, on appelle *symétrisé* de $[C]$ un graphe $[G]$ tel que $([G], G)$ soit un $(\mathcal{M}, \iota, \mathcal{M})$-symétrisé de $([C], C)$. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit qu'il existe un graphe $[C']$ tel que $C \cap C' = [C]_0 = [C']_0$ et un isomorphisme g de $[C]$ sur $[C']^*$, et qu'on ait $[G] = (C \cup C', \hat{\beta}, \hat{\alpha})$, où

$$(\hat{\beta}(f), \hat{\alpha}(f)) = (\beta(f), \alpha(f)) \qquad \text{et} \qquad (\hat{\beta}(g(f)), \hat{\alpha}(g(f))) = (\alpha(f), \beta(f))$$

pour tout $f \in C$. Dans ce cas, on écrit $g(f) = f^{-1}$.

Si $([\bar{C}], \bar{s})$ est un p-symétrisé de $([C], s) \in \mathcal{G}(p)_0$ et si $[G]$ est un symétrisé de $[C]$, il existe un homomorphisme canonique φ de $[G]$ dans $[\bar{C}]$.

Théorème. — *Si p est un foncteur d'homomorphismes saturé et $H^{\cdot}$ une catégorie à sommes fibrées finies* [*resp. si* P *est un foncteur d'homomorphismes*

saturé $\sqcap$*-engendrant* (1) *pour* $\mathfrak{M}$, *si* $H \in \hat{\mathfrak{M}}_0$ *et si* $H^{\cdot}$ *est une catégorie à sommes finies*], *tout graphe p-structuré admet un p-symétrisé.*

Corollaire. — *Soient* P *un foncteur d'homomorphismes saturé,* $e = ([C], s) \in \mathcal{G}(p)_0$ *et* [G] *un symétrisé de* [C]. *Si* $H \in \hat{\mathfrak{M}}_0$ *et si* P *est à sommes finies et* $\sqcap$*-étalant* (1) (*resp. si p est à sommes fibrées finies*), *il existe un p-symétrisé* $([\bar{C}], \bar{s})$ *de e tel que* $[\bar{C}]$ *soit un graphe quotient de* [G] (*resp. que* $[\bar{C}] = [G]$).

Exemples. — Soient $e = ([C], s) \in \mathcal{G}(p)_0$ et [G] un symétrisé de [C]. Si $p = p_\Omega$ (resp. $= p_{\mathfrak{S}}$ ou $p_{\mathcal{N}'}$) (1), alors e admet un p-symétrisé dont le graphe sous-jacent est un quotient de [G] (resp. est [G]). Si $p = p_{\mathcal{F}}$, il existe un p-symétrisé $([\bar{C}], \bar{C}^{\perp})$ de e tel que $\bar{C}^{\perp}$ soit la $(\mathcal{F}, \mathcal{N}')$-projection $N(G^{\perp})$ de $G^{\perp}$, si $([G], G^{\perp})$ est un $p_{\mathcal{N}'}$-symétrisé de e.

2. Groupoïdes structurés quasi-quotient d'un graphe multiplicatif p-structuré. — Nous reprenons les notations du n° 4 de (1). Soit $\mathcal{F}_g(p)$ [resp. $\mathfrak{S}(p)$] la sous-catégorie pleine de $\mathcal{F}(p)$ ayant pour unités les groupoïdes $H^{\cdot}$-structurés (4) (resp. les catégories $H^{\cdot}$-structurées ayant un seul élément idempotent). Posons

$$\mathcal{U} = \mathcal{F}_g \text{ ou } \mathfrak{S} \qquad \text{et} \qquad \hat{p}_{\mathcal{U}} = (\mathfrak{M}, \hat{p}_{\mathcal{F}}\iota, \mathcal{U}(p)).$$

Définissons de même $\mathcal{U}(P)$ et $\hat{P}_{\mathcal{U}}$, et soit $H \in \hat{\mathfrak{M}}_0$.

Définition. — On dit que P est $(\mathfrak{M}, \mathcal{U})$*-résolvant* si $\hat{P}_{\mathcal{U}}$ est $\sqcap$-engendrant pour (1) $(\mathfrak{M}, X_{\mathcal{U}}, \mathcal{U}(p))$, où $X_{\mathcal{U}}$ est la classe des $\hat{P}_{\mathcal{U}}$-monomorphismes

$$\bar{j} = (\hat{C}^{\cdot}, j, C^{\cdot}) \qquad \text{tels que } j \in P\sqcap.$$

Proposition. — *Si* P *est* $\sqcap$*-étalant* [*resp. si* P *est* $\sqcap$*-engendrant pour* $\mathfrak{M}$ *et vérifie la condition* D (1)], *alors* P *est* $(\mathfrak{M}, \mathcal{U})$*-résolvant.*

Théorème. — *Soit* P *un foncteur* $(\mathfrak{M}, \mathcal{U})$*-résolvant. Si* $e' \in \mathcal{K}'(p)_0$ *et si r est une relation sur* $\hat{p}_{\mathcal{K}'}(e')$, *il existe une* $(\mathcal{U}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}'})$*-structure quasi-quotient de e' par r. En particulier,* $\mathcal{K}'(p)$ *et* $\mathcal{F}(p)$ *sont des catégories à* $\mathcal{U}(p)$*-projections.*

Corollaire 1. — *Si* $p = p_\Omega$, $p_{\mu s}$, $p_{\mathcal{N}'}$, *ou* $p_{\mathcal{F}}$, *si* $e' \in \mathcal{K}'(p)_0$ *et si r est une relation sur* $\hat{p}_{\mathcal{K}'}(e')$, *il existe une* $(\mathcal{U}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}'})$*-structure quasi-quotient de e' par r.*

Corollaire 2. — *Soit* $\hat{\mathcal{F}}_g$ *la sous-catégorie pleine de la catégorie* $\hat{\mathcal{F}}$ *des foncteurs doubles ayant pour unités les groupoïdes doubles* (4). $\hat{\mathcal{F}}$ *est une catégorie à* $\hat{\mathcal{F}}_g$*-projections.*

3. Construction d'un groupoïde structuré quasi-quotient. — Soit $C^{\cdot}$ un graphe multiplicatif et soit [G] un symétrisé de $[C^{\cdot}]$. Désignons par $\hat{L}([G])$ la quasi-catégorie libre associée (2) à [G], par $\hat{r}_g(C^{\cdot})$ la relation $(\hat{L}[G], B, \hat{L}[G])$ telle que B soit formé des couples

$$((f^{-1}, f), \alpha(f)), \qquad ((f, f^{-1}), \beta(f)) \quad \text{et} \quad ((g, f), g.f),$$

où $f \in C$ et $(g, f) \in C^{\cdot} \star C^{\cdot}$.

Supposons $e' = (C^{\cdot}, s) \in \mathcal{K}'(p)_0$ et soit $\bar{e} = ([\bar{C}], \bar{s})$ un p-symétrisé de $([C^{\cdot}], s)$. Si ν est l'homomorphisme canonique de $[G]$ vers $[\bar{C}]$ et $\hat{L}(\nu)$ le quasi-foncteur de $\hat{L}([G])$ vers $\hat{L}([\bar{C}])$ prolongeant ν, nous posons

$$\hat{r}^{\bar{e}}(C^{\cdot}) = \hat{L}(\nu)(\hat{r}_g(C^{\cdot})) \quad \text{et} \quad r^{\bar{e}} = \hat{L}(\nu)(r).$$

lorsque r est une relation d'équivalence sur C. Reprenons les notations du n° 4 [2].

THÉORÈME. — *S'il existe une* $(\mathcal{F}'(p), \mathcal{K}(p), \mathcal{L}(p))$*-projection*

$$\hat{L}(e) = (\hat{L}([\bar{C}]), \hat{s})$$

de $\bar{e}$, *pour qu'il existe une* $(\mathcal{F}_g(p), \hat{p}_{\mathcal{K}'})$*-structure quasi-quotient* $\hat{e}$ *de* e' *par* r, *il faut et il suffit que* $\hat{L}(\bar{e})$ *admette* $\hat{e}$ *pour* $(\mathcal{F}_g(p), \hat{p}_{\mathcal{K}})$*-structure quasi-quotient par* $r^{\bar{e}} \cup \hat{r}^{\bar{e}}(C^{\cdot})$.

Soit $M(C)^{\cdot}$ le monoïde libre associé à C et soit $r_s(C^{\cdot})$ la relation $(M(C), D, M(C))$, où $D = D' \cup C^{\cdot}_0 \times C^{\cdot}$, et où D' est la classe des couples $((g, f), g.f)$ tels que $(g, f) \in C^{\cdot} \star C^{\cdot}$. Soit p_m le foncteur projection vers $\mathcal{M}$ de la catégorie des homomorphismes entre monoïdes et soit $\hat{p}_m$ le foncteur projection vers $\mathcal{M}$ de la catégorie $\mathcal{N}_m(p)$ produit fibré $p_m \vee p$.

THÉORÈME. — *Si* S *est une* p*-somme de* $(s^n)_{n\in N}$, *alors*

$$M(s) = (M(C)^{\cdot}, S) \in \mathcal{N}_m(p)_0;$$

il existe une $(\mathfrak{H}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}'})$*-structure quasi-quotient* $\tilde{e}$ *de* e' *par* r *si, et seulement si,* e *est une* $(\mathfrak{H}(p), \hat{p}_m)$ *structure quasi-quotient de* $M(s)$ *par* $r \cup r_s(C^{\cdot})$.

THÉORÈME. — *Si* p *est un foncteur d'homomorphismes saturé,* $\ulcorner$*-étalant et à sommes dénombrables (resp. si* $p = p_{\mathcal{N}'}$*), et si* r *est compatible avec* α *et* β *et telle que* $x_1 \sim x_2 \bmod r$ *entraîne* $x_1 = x_2$, *où* $x_i \in C^{\cdot}_0$, *alors* e' *admet pour* $(\mathfrak{U}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}'})$*-structure quasi-quotient par* r :

une $(\mathcal{F}_g(p), \hat{p}_{\mathcal{K}})$*-structure quotient faible de* $\hat{L}(\bar{e})$ *par* $r^{\bar{e}} \cup \hat{r}^{\bar{e}}(C^{\cdot})$, *si* $\mathfrak{U} = \mathcal{F}_g$;

une $(\mathfrak{H}(p), \hat{p}_m)$*-structure quotient faible de* $M(s)$ *par* $r \cup r_s(C^{\cdot})$, *si* $\mathfrak{U} = \mathfrak{H}$.

COROLLAIRE. — *Si* $p = p_{\mathcal{G}}$, *alors* e' *admet une* $(\mathfrak{U}(p), \mathcal{K}'(p))$*-projection* $(M^{\cdot}, T)$ *telle que* $M^{\cdot}$ *soit une* $(\mathfrak{U}, \mathcal{N}')$*-projection de* $C^{\cdot}$, *si* $\mathfrak{U} = \mathcal{F}_g$ *ou* $\mathfrak{H}$.

4. QUASI-COHOMOLOGIE.

DÉFINITION. — On dira que J est un *p-idéal* si J est un idéal de $H^{\cdot}$ vérifiant la condition suivante, où $p^{\ulcorner}_{\cdot}$ désigne la classe des $(\mathcal{M}^{\cdot}, p)$-injections :

Pour tout $h \in p^{\ulcorner}_{\cdot}$, il existe une relation $r(h)$ sur $p(\beta(h))$ telle que, si $k \in H.\beta(h)$, on ait

$k.h \in J$ si, et seulement si, $p(k)$ est compatible avec $r(h)$.

Exemples. — L'idéal $J_{\mathcal{F}}$ de $\mathcal{F}$ est un $p_{\mathcal{F}}$-idéal. L'idéal J_p considéré dans le n° 5 [2] est un $\hat{p}_{\mathcal{F}}$-idéal.

Soient $K^{\cdot}$ une catégorie, K'' une sous-catégorie et I un idéal de $K^{\cdot}$, et D un foncteur de $K'' \times K^{\star}$ vers $H^{\cdot}$ tel que $p.D$ soit une restriction de $\mathrm{Hom}_{K^{\cdot}}$.

THÉORÈME. — *Supposons* $H \in \hat{\mathcal{M}}_0$ *et soit* J *un p-idéal. Si* P *est un foncteur d'homomorphismes saturé* $\ulcorner$*-étalant,* (H, J, D, I) *admet un foncteur de cohomologie* ([5]) *d'ordre n.*

Soit $\mathcal{K}(K^{\cdot}, I)$ la catégorie des transformations naturelles entre complexes ([5]) de $(K^{\cdot}, I)$ et soit

$$\mathfrak{C}'(K^{\cdot}, I) = K^{\prime\cdot} \times \mathcal{K}(K^{\cdot}, I)^{*}.$$

Désignons par $X^{\cdot}$ une sous-catégorie de P_{ι}, par J un p-idéal.

DÉFINITION. — On dira que (X, J, D, I) admet un *foncteur de quasi-cohomologie* $\overline{H}^n$ *d'ordre n* s'il existe des foncteurs $\overline{Z}^n$, $\overline{B}^n$ et $\overline{H}^n$ de $\mathfrak{C}'(K^{\cdot}, I)$ vers $H^{\cdot}$ tels que, pour tout $(E, \varphi) \in \mathfrak{C}'(K^{\cdot}, I)_0$:

1° $\overline{Z}^n(E, \varphi)$ et $\overline{B}^n(E, \varphi)$ sont les (X, p)-sous-structures de $D(E, \varphi(n))$ engendrées par la classe des n-cocycles et la classe des n-cobords ([5]) de E vers φ respectivement;

2° $\overline{H}^n(E, \varphi)$ est une p-structure quasi-quotient de $\overline{Z}^n(E, \varphi)$ par la relation $r(h)$ associée au p-monomorphisme h de source $\overline{B}^n(E, \varphi)$, de but $\overline{Z}^n(E, \varphi)$.

Un foncteur de quasi-cohomologie est déterminé d'une façon unique, lorsqu'il existe. Si (X, J, D, I) [resp. si $(p_{\iota}^{\ulcorner}$, J, D, I)] admet un foncteur de quasi-cohomologie quels que soient (D, I) et le p-idéal J, on dit que p est X-*propre* (resp. est *propre*) *pour la quasi-cohomologie.*

PROPOSITION. — *Pour que* (H, J, D, I) *admette un foncteur de cohomologie* $\overline{H}^n$ *d'ordre n, il faut et il suffit que* $\overline{H}^n$ *soit un foncteur de quasi-cohomologie, que* $p.\overline{Z}^n(E, \varphi)$ *soit la classe des n-cocycles de* E *vers* φ *et que* $p(k)$ *soit une surjection, si* k *est la p-quasi-surjection définissant* $\overline{H}^n(E, \varphi)$ *comme p-structure quasi-quotient de* $\overline{Z}^n(E, \varphi)$ *par* $r(h)$, *pour tout* $(E, \varphi) \in \mathfrak{C}'(K^{\cdot}, I)_0$.

THÉORÈME. — *Supposons que* $H \in \hat{\mathcal{M}}_0$ *et que* P *soit un foncteur d'homomorphismes saturé. Si* P *est* $\ulcorner$*-engendrant pour* $\mathcal{M}$, *alors* p *est propre pour la quasi-cohomologie. Soit* $\mathcal{U} = \mathcal{F}$, $\mathcal{F}_g$ *ou* $\mathfrak{H}$ *et* $X'_{\mathcal{U}} = X_{\mathcal{U}} \cap p_{\iota}^{\ulcorner}$; *si* P *est* $(\mathcal{M}, \mathcal{U})$*-résolvant,* $\hat{p}_{\mathcal{U}}$ *est* $X'_{\mathcal{U}}$*-propre pour la quasi-cohomologie.*

COROLLAIRE. — *Soit* $p = p_{\mathcal{F}}$, $p_{\mathcal{M}'}$ *ou* p_{ps}; *alors* p *et* $\hat{p}_{\mathcal{U}}$, *où* $\mathcal{U} = \mathcal{F}$, $\mathcal{F}_g$ *ou* $\mathfrak{H}$, *sont propres pour la quasi-cohomologie.*

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1577.

([2]) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1932.

([3]) *Comm. Math. Helv.*, 17, n° 38, 1964, p. 219-283.

([4]) *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 80, 1963, p. 349-426.

([5]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2050 (développé dans *Cohomologie à valeurs dans une catégorie dominée*, Colloque de Bruxelles, 1964, p. 1-60).

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Comportement d'un opérateur pseudo-différentiel sur une variété à bord.* Note (*) de M. **Louis Boutet de Monvel**, présentée par M. Paul Lévy.

Nous prenons les notations usuelles pour les espaces de distributions [*cf.*, par exemple, (1)]. Pour la définition et les propriétés des opérateurs pseudo-différentiels, nous renvoyons à [(2) et (3)]. Les pseudo-noyaux de Poisson sont définis dans (4).

$\overline{\Omega}$ désigne une variété à bord C^∞, de dimension n, de bord σ, régulièrement plongée dans une variété V de même dimension.

DÉFINITION 1.1. — *Un opérateur pseudo-différentiel* P *défini sur* V *opère sur* Ω *si* $P(u^0)/\Omega \in C^\infty(\overline{\Omega})$ *quand* $u \in C_0^\infty(\overline{\Omega})$, u^0 *désignant le prolongement de* u *à* V *par* o *dans* $V - \overline{\Omega}$.

On notera P^Ω *l'opérateur* $u \leadsto P(u^0)/\Omega$.

Dans toute la suite, on suppose $V = R^n$, $\overline{\Omega} = \overline{R}^n_+$, $\sigma = R^{n-1}$.

Soit P un opérateur pseudo-différentiel sur V, de symbole $\sum p_j(x, \xi)$.

Désignons par $\tilde{p}_j(x, \xi', t)$ la transformée de Fourier partielle inverse de $p_j(x, \xi)$ par rapport à ξ_n (ξ_n et t désignant les variables en dualité) : c'est une distribution sur $V \times (R^{n-1} - \{o\}) \times R$; pour $t \neq o$, c'est une fonction C^∞, à décroissance rapide en t. Enfin comme p_j est homogène de degré s_j en ξ, on a

$$(1.1) \qquad \tilde{p}_j\left(x, \lambda\xi', \frac{t}{\lambda}\right) = \lambda^{s_j+1}\tilde{p}_j(x, \xi', t) \qquad \text{pour } \xi' \neq o, \quad \lambda \neq o.$$

THÉORÈME 1.2. — *Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(1.2) P *opère sur* $\overline{\Omega}$;

(1.3) *Pour tout entier* m, *l'opérateur* $K_m : C_0^\infty(\sigma) \to C^\infty(\Omega)$ *défini par* $K_m(u) = P(u \otimes \delta^{(m)}_{x_n})/\Omega$ *est un pseudo-noyau de Poisson*;

(1.4) *Pour tout* j, $\tilde{p}_j(x, \xi', t)$ *est* C^∞ *sur l'ensemble localement fermé* $\xi' \neq o$, $t \geq a|x_n|$ (*c'est-à-dire : ses dérivées, qui sont des fonctions continues sur l'ouvert* $\xi' \neq o$, $t > a|x_n|$, *se prolongent continûment à l'adhérence de cet ouvert dans* $V \times (R^{n-1} - \{o\}) \times R$);

(1.5) *Pour tout* j, $p_j(x, \xi', \xi_n) - e^{-s_j i\pi} p_j(x, \xi', -\xi_n)$ *est plate sur la variété* $x_n = o$, $\xi' = o$, $\xi_n > o$ (*c'est-à-dire : s'y annulle ainsi que toutes ses dérivées*).

On dira aussi que P *a la propriété de transmission le long de* σ, *vers l'intérieur de* Ω.

La démonstration de ce théorème repose sur une étude précise de la singularité de $\tilde{p}_j(x, \xi', t)$ quand $t \to +0$. Elle prouve en même temps :

PROPOSITION 1.3. (avec les notations du théorème 1.2). — *Le symbole de* K_m *est*

$$(1.6)\qquad \sum K_{m,i}(x, \xi') = \sum_{q,j} \frac{x_n^q}{q!}\left(\frac{\partial}{\partial x_n}\right)^q \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^m \tilde{p}_j(x', 0, \xi', x_n).$$

PROPOSITION 1.4. — P^Ω *se prolonge pour tout* $s > -1/2$ *en un opérateur continu :*

$$H_s^{\text{comp}}(\overline{\Omega}) \to H_{s-s_0}^{\text{loc}}(\overline{\Omega}).$$

Par la même technique, on montre enfin :

THÉORÈME 1.5. — *Si* P *opère sur* $\overline{\Omega}$; *si* $f \in C_0^\infty(\overline{\Omega})$, *et si* $g \in C^\infty(\sigma)$ *est réelle, et vérifie* $dg \neq 0$ *sur la projection de* supp f, *on a pour* $x_n > 0$, *quand* $\lambda \to +\infty$, *un développement asymptotique*

$$(1.7)\qquad P^\sigma(f, g; \lambda) = e^{-2i\pi\lambda g(x')} P(f_\lambda e^{2i\pi\lambda g})\left(x', \frac{x_n}{\lambda}\right) \sim \sum P_j^\sigma(f, g)\, \lambda^{s'_j};$$

On a posé $f_\lambda(x) = f(x', \lambda x_n)$ *pour* $\lambda > 0$.

s'_j *est une suite qui décroît vers* $-\infty$, *et*

$$P_j^\sigma(f, g) \in C^\infty(\overline{\Omega}).$$

(1.8) *Le reste*

$$\lambda^{-s'_N} x_n^p D_x^\alpha \left[P^\sigma(f, g; \lambda) - \sum_0^{N-1} P_j^\sigma(f, g)\, \lambda^{s'_j}\right]$$

est borné quand $\lambda \to +\infty$, *uniformément quand* $|x'|$ *et* x_n/λ *restent bornés, et quand* f *et* g *parcourent des compacts* $B_1 \subset C_0^\infty(\overline{\Omega})$, $B_2 \subset C^\infty(\sigma)$, B_2 *étant composé de fonctions réelles à gradient non nul dans la projection de* supp B_1.

Nous donnons maintenant quelques conséquences de ces théorèmes :

(1.9) Remarquons d'abord que les assertions (1.2), (1.3) et (1.5) du théorème 1.2 sont évidemment invariantes par les difféomorphismes de $\overline{\Omega} = \overline{R}_+^n$ sur lui-même.

(1.10) Si P et Q sont deux opérateurs pseudo-différentiels sur V qui opèrent sur $\overline{\Omega}$, et si $f \in C_0^\infty(V)$, alors PfQ opère sur $\overline{\Omega}$(cependant $(PfQ)^\Omega$ est complètement distinct de $P^\Omega(fQ)^\Omega$).

(1.11) Si P est un opérateur pseudo-différentiel qui opère sur $\overline{\Omega} = \overline{R}_+^n$, son transposé ${}^tP$ opère sur le demi-espace opposé. P et ${}^tP$ opèrent simultanément sur $\overline{\Omega}$ si et seulement si pour tout j :

$p_j(x, \xi', \xi_n)$ si s_j n'est pas entier [et $p_j(x, \xi', \xi_n) - (-1)^{s_j} p_j(x, \xi', -\xi_n)$ si s_j est entier] est plate sur la variété $x_n = 0$, $\xi' = 0$, $\xi' \neq 0$.

(1.12) Si P est un opérateur pseudo-différentiel elliptique qui opère sur $\overline{\Omega}$, et E une paramétrix de P, alors E opère sur $\overline{\Omega}$.

En particulier, tous les opérateurs différentiels, et les paramétrix des opérateurs différentiels elliptiques sur V opèrent sur $\overline{\Omega}$.

Enfin du théorème 1.5, et de la définition des pseudo-noyaux de Poisson résulte

(1.13) Si K est un pseudo-noyau de Poisson sur $\overline{\Omega}$, P un opérateur, pseudo-différentiel sur V qui opère sur $\overline{\Omega}$, et $f \in C_0^\infty(\overline{\Omega})$, alors $P^{\Omega} f K$ est un pseudo-noyau de Poisson.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) L. Hörmander, *Linear Partial differential operators*, Springer Verlag.

(2) L. Hörmander, *Pseudo-differential operators* (à paraître dans *Comm. Pure Appl. Math.*).

(3) J. J. Kohn et L. Nirenberg, *On the algebra of pseudo-differential operators* (*Comm. Pure Appl. Math.*, 1964).

(4) L. Boutet de Monvel, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3927.

Dans cette Note la condition d'uniformité (1.3) dans la définition 1.1 est à remplacer par :

(1.3) Le reste $\lambda^{-s_N} x_n'' D_x^\alpha \left[K_j(f, g; \lambda) - \sum_0^{N-1} K_j(f, g) \lambda^{s_j} \right]$ est borné quand $\lambda \to +\infty$, uniformément quand (x') et x_n/λ restent bornés, et quand g parcourt un compact de $C^\infty(\sigma)$ composé de fonctions réelles à gradient non nul sur supp. f.

(*Institut Henri Poincaré,* 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la transformation conforme des représentations analytiques.* Note (*) de M. **László Alpár**, présentée par M. Paul Lévy.

On doit à P. Turan (⁹) le résultat intéressant que la convergence d'une série de Taylor en un point de sa circonférence de convergence n'est pas un invariant conforme. Partant de cette idée nous avons prouvé (¹) que la convergence absolue d'une série de Taylor sur sa circonférence de convergence n'est pas non plus un invariant conforme. Récemment nous avons étendu ces investigations aux séries de Faber [(²), (³), (⁴)].

Notions et notations. — Soit D un domaine borné, simplement connexe dans le plan des z ayant pour frontière un courbe C fermée, simple, analytique, régulière. Il existe alors une fonction, et une seule $\varphi(z)$ qui, pour des $|z|$ assez éloignés, s'écrit sous la forme

$$w=\varphi(z)=z+\alpha_0+\frac{\alpha_1}{z}+\frac{\alpha_2}{z^2}+\ldots$$

et qui fait la représentation conforme biunivoque du domaine complémentaire de D sur le domaine $|w|\geqq R$.

Désignons par $k(z)$ une fonction qui applique D sur lui-même d'une manière conforme et biunivoque et soient $z_1\in C$, $z_2\in C$ deux points liés par la relation $z_1=k(z_2)$. Posons $w_1=\varphi(z_1)$, $w_2=\varphi(z_2)$, nous avons $w_1/w_2=e^{i\gamma}$. Si γ reste constante quand z_1 et z_2 se déplacent sur C, nous disons que $k(z)$ est équivalente à une rotation; dans le cas contraire nous disons que $k(z)$ n'est pas équivalente à une rotation. Nous admettons que $k(z)$ n'est pas équivalente à une rotation, autrement les propositions que nous allons énoncer n'auraient pas lieu.

Notons enfin par $\{\Phi_n(z)\}$ la suite de polynomes de Faber associée à la courbe C [Pour la définition et les propriétés de ces polynomes, nous renvoyons à (⁸)]. Lorsque $F_1(z)$ est une fonction holomorphe dans D, alors $F_2(z)=F_1[k(z)]$ l'est aussi et chacune de ces fonctions se développe en série de Faber dans D, soit

$$F_1(z)=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu^{(1)}\Phi_\nu(z),\qquad F_2(z)=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu^{(2)}\Phi_\nu(z).$$

Théorème 1. — *La convergence absolue des séries de Faber sur leur courbe de convergence n'est pas un invariant conforme. Plus exactement il existe des fonctions* $F_1(z)$ *telles que* $\sum_{\nu=0}^{\infty}|a_\nu^{(1)}\Phi_\nu(z)|<\infty$ *pour* $z\in C$ *et, malgré cela,* $\sum_{\nu=0}^{\infty}|a_\nu^{(2)}\Phi_\nu(z)|=\infty$ *pour* $z\in C$.

Démonstration. — Désignons par $\psi(w)$ la fonction inverse de $\varphi(z)$ et soient encore $z_1 \in C$, $z_2 \in C$ et $z_1 = k(z_2)$. On peut écrire alors, par application des formules connues,

$$(1)\qquad \begin{aligned} a_n^{(2)} \Phi_n(z_2) &= \frac{1}{2\pi i} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu^{(1)} \Phi_\nu(z_1) \int_{|w|=R} \frac{\Phi_\nu(k[\psi(w)])}{\Phi_\nu(z_1)} \frac{\Phi_n(z_2)}{w^{n+1}} dw \\ &= \sum d_{n\nu} a_\nu^{(1)} \Phi_\nu(z_1). \end{aligned}$$

Selon une proposition dû à K. Knopp et G. G. Lorentz [7] : *Pour que la matrice* $M = [d_{n\nu}]$ *transforme toute série absolument convergente en série absolument convergente, il faut et il suffit qu'il existe une constante* $K > 0$ *telle que*

$$(2)\qquad \overline{\lim_{\nu \to \infty}} \sum_{n=0}^{\infty} |d_{n\nu}| < K.$$

On démontre que cette condition n'est pas réalisée.

Introduisons les quantités

$$(3)\qquad \vartheta_{n\nu} = \frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=R} \frac{\varphi(k[\psi(w)])^\nu}{\varphi(z_1)^\nu} \frac{\varphi(z_2)^n}{w^{n+1}} dw.$$

En raisonnant sur les propriétés asymptotiques des polynomes de Faber on peut prouver que

$$(4)\qquad \sum_{n=0}^{\infty} \big|\, |d_{n\nu}| - |\vartheta_{n\nu}| \,\big| \leq \sum_{n=0}^{\infty} |d_{n\nu} - \vartheta_{n\nu}| \to 0 \qquad (\nu \to \infty).$$

D'autre part, en posant

$$w = R e^{i\vartheta}, \qquad \varphi(k[\psi(w)]) = R e^{i\omega(\vartheta)},$$
$$\varphi(z_1) = R e^{i\vartheta_1}, \qquad \varphi(z_2) = R e^{i\vartheta_2}, \qquad \vartheta_1 = \omega(\vartheta_2),$$

on obtient à partir de (3)

$$(5)\qquad \vartheta_{n\nu} = \frac{1}{2\pi} e^{i(n\vartheta_2 - \nu\vartheta_1)} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i[\nu\omega(\vartheta) - n\vartheta]} d\vartheta,$$

où

$$\omega(\vartheta) = \tau(\vartheta) + \vartheta \qquad \text{et} \qquad \tau(\vartheta) = \tau(\vartheta + 2\pi)$$

est une fonction réelle, analytique et non constante [$k(z)$ n'étant pas équivalente à une rotation]. Les $\vartheta_{n\nu}$ sont donc des coefficients de Fourier et, d'après une proposition de J. P. Kahane [(6), p. 254],

$$(6)\qquad \lim_{\nu \to \infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} |\vartheta_{n\nu}| = \infty.$$

Il découle en outre de (3) que

$$(7)\qquad \lim_{\nu \to \infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} |\vartheta_{n\nu}| = 0.$$

(4), (6) et (7) prouvent donc que (2) n'a pas lieu.

THÉORÈME 2. — *Si* $\sum_{\nu=0}^{\infty} |a_\nu^{(1)}\Phi_\nu(z)| < \infty$ *pour* $z \in C$, *alors la série* $\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu^{(2)}\Phi_\nu(z)$ *est uniformément convergente pour* $z \in C$; *si de plus* $z_1 \in C$, $z_2 \in C$ *et* $z_1 = k(z_2)$, *alors*

$$F_1(z_1) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu^{(1)}\Phi_\nu(z_1) = F_2(z_2) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu^{(2)}\Phi_\nu(z_2).$$

La comparaison des théorèmes 1 et 2 permet de tirer la conclusion suivante :

COROLLAIRE. — *Il existe des couples de fonctions* $F_1(z)$, $F_2(z)$ *admettant les mêmes valeurs dans la même succession lorsque* z_1 *et* z_2 *parcourent* C *et pourtant* $F_1(z)$ *est représentée par une série de Faber absolument convergente sur* C, *tandis que la série de Faber de* $F_2(z)$ *est seulement uniformément mais non absolument convergente pour* $z \in C$.

Démonstration. — La relation (1) est une transformation linéaire et nous avons établi déjà dans [(1), p. 294-296] le lemme suivant : *Pour que la matrice* $M = [d_{n\nu}]$ *transforme toute série absolument convergente en série convergente, il faut et il suffit qu'il y ait une constante* $K > 0$ *telle que*

$$(8) \qquad \left| \sum_{n=0}^{m} d_{n\nu} \right| = |S_{m\nu}| < K \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots; \nu = 0, 1, 2, \ldots)$$

et que $\lim_{m \to \infty} S_{m\nu} = S$ *existe. Si, de plus,* $S_\nu = 1$ *pour chaque* ν, *ce procédé de sommation est aussi permanent.*

La convergence de la série $\sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(2)}\Phi_n(z_2)$ une fois établie au moyen de ce lemme, l'uniformité de la convergence peut être simplement montrée. Il résulte de la relation (1) ainsi que des formules classiques concernant les séries de Faber que $S_\nu = 1$ pour chaque ν. Pour démontrer que (8) est aussi réalisée, nous remplaçons, grâce à (4), $d_{n\nu}$ par $\delta_{n\nu}$. Posons $t_{n\nu} = \delta_{n\nu} e^{i(\nu\vartheta_1 - n\vartheta_2)}$, nous aurons

$$e^{i\nu\vartheta_1} \sum_{n=0}^{m} \delta_{n\nu} = \sum_{n=0}^{m} t_{n\nu} e^{in\vartheta_2} = s_{m\nu}(\vartheta_2).$$

Il est à prouver, d'après (5), que les sommes partielles $s_{m\nu}(\vartheta_2)$ des séries de Fourier des fonctions

$$(9) \qquad e^{i\nu\omega(t)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} t_{n\nu} e^{in\vartheta} \qquad (\nu = 0, 1, 2, \ldots)$$

sont uniformément bornées en m, ν et ϑ. Or nous avons démontré récemment la proposition suivante (5) :

THÉORÈME 3. — *Soit* $f(t)$ *une fonction réelle, analytique, et telle que* $f(t) = f(t+2\pi) \pmod{2\pi}$, *soit de plus*

$$e^{i\nu f(t)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_{n\nu} e^{int} \qquad (\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

et

$$S_{m\nu}(t) = \sum_{n=-m}^{\infty} a_{n\nu} e^{int} \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots).$$

Alors il existe une constante $K = K(f) > 0$ *telle que*

(10) $$|S_{m\nu}(t)| < K$$

uniformément en m, ν *et* t.

Nous venons de constater que $\omega(\xi)$ jouit des mêmes propriétés que $f(t)$; ainsi en tenant compte de (7), (9) et (10), il vient $|s_{m\nu}(\xi)| < K(\omega)$ uniformément en m, ν et ξ.

Remarque. — Le théorème 2 suggère de poser la question plus générale : Quels sont les changements de variable qui transforment toute série de Fourier absolument convergente en une série de Fourier uniformément convergente? Il suit du lemme cité que seulement les fonctions pour lesquelles l'inégalité (10) est vérifiée peuvent jouer ce rôle. Un exemple donné par Katznelson [*cf.* (5), § 4] montre qu'*il existe des fonctions* $g(t)$ *indéfiniment dérivables telles que l'ensemble des sommes partielles* $S_{m\nu}(t; g)$ *n'est pas borné pour* $t = 0$.

THÉORÈME 4. — *Il existe des séries* $\sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(2)} \Phi_n(z)$ *uniformément mais non absolument convergentes sur* C *qui ne dérivent d'aucune série* $\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu^{(1)} \Phi_\nu(z)$ *absolument convergente pour* $z \in C$, *quel que soit la transformation* $k(z)$.

La proposition analogue pour les séries de Taylor a été prouvé par G. Piranian [(1), Note 2, p. 289 et 313-315].

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) ALPAR, *Publ. Inst. Math. Acad. Sc. Hong.*, 7, 1962, p. 287.
(2) ALPAR, *Ibid.*, 9, 1964, p. 283.
(3) ALPAR, *Ibid.*, 9, 1964, p. 503.
(4) ALPAR, *Ibid.*, à paraître.
(5) ALPAR, *Ibid.*, à paraître.
(6) KAHANE, *J. Math. pures et appl.*, 35, 1956, p. 349.
(7) KNOPP-LORENTZ, *Arch. Math.*, 2, 1949-1950, p. 10.
(8) MONTEL, *Leçons sur les séries de polynomes à une variable complexe*, Gauthier-Villars, Paris, 1910.
(9) TURÁN, *Publ. Inst. Math. Acad. Serbe Sc.*, 12, 1958, p. 19.

(*Institut Mathématique de l'Académie des Sciences de Hongrie, 13-15, rue Reáltanoda, Budapest, V, Hongrie.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Opérateurs infinitésimaux sur l'algèbre des formes différentielles extérieures*. Note (*) de M. **Constantino M. de Barros**, présentée par M. René Garnier.

Les théorèmes 1 et 2 complètent des résultats déjà démontrés dans ma Thèse (1) (§ 11, 12, 15 et 18). On montre (théorème 3) que la donnée d'une dérivation de degré 1 sur l'algèbre des formes différentielles extérieures est équivalente à la donnée d'une structure de pré-espace d'Élie Cartan régulier sur le module des champs de vecteurs.

Les mots ou membres de phrases placés entre les signes ⸢ ⸣ peuvent être lus ou supprimés simultanément dans un énoncé.

1. Produits de Grassmann. — Soient $\mathfrak{X}$ et V deux U-modules. On note $A_U(\mathfrak{X}, V)$ le U-module gradué des formes multilinéaires alternées de $\mathfrak{X}$ vers V. On pose $A_U^0(\mathfrak{X}, V) = V$, $A_U^1(\mathfrak{X}, V) = \mathrm{Hom}_U(\mathfrak{X}, V)$ et $A_U(\mathfrak{X}) = A_U(\mathfrak{X}, \mathfrak{X})$. On note $\langle\ ,\ \rangle$ les formes bilinéaires de $A_U^q(\mathfrak{X}, V) \times \Lambda_U^q(\mathfrak{X})$ dans V telles que $\langle X_1 \wedge \ldots \wedge X_q, \omega\rangle = \omega(X_1, \ldots, X_q)$ pour $\omega \in A_U^q(\mathfrak{X}, V)$, $q \geq 1$ et $\langle u, \omega\rangle = u\omega$ si $u \in U$. Soient V_1 et V_2 deux autres U-modules. Si $\perp$ est une forme bilinéaire de $V_1 \times V_2$ dans V, on appelle *produit de Grassmann associé* à $\perp$ les formes bilinéaires $\underline{\perp}$ de $A_U^p(\mathfrak{X}, V_1) \times A_U^q(\mathfrak{X}, V_2)$ dans $A_U^{p+q}(\mathfrak{X}, V)$ telles que

$$\langle X_1 \wedge \ldots \wedge X_{p+q}, \pi \,\underline{\perp}\, \omega\rangle$$
$$= \sum_{(\sigma)} \mathrm{sig}(\sigma) \langle X_{\sigma(1)} \wedge \ldots \wedge X_{\sigma(p)}, \pi\rangle \perp \langle X_{\sigma(p+1)} \wedge \ldots \wedge X_{\sigma(p+q)}, \omega\rangle.$$

pour $p, q > 0$, où (σ) sont des permutations de $(1, \ldots, p+q)$ telles que $\sigma(1) < \ldots < \sigma(p)$ et $\sigma(p+1) < \ldots < \sigma(p+q)$. La définition de $\pi \,\underline{\perp}\, \omega$ pour les autres cas ($p = 0$ et $q > 0$, $p > 0$ et $q = 0$, $p = 0$ et $q = 0$) est évidente. Pour $p = 2$:

$$\langle X_1 \wedge \ldots \wedge X_{q+2}, \pi \,\underline{\perp}\, \omega\rangle$$
$$= \sum_{j<k} (-1)^{j+k+1} \langle X_j \wedge X_k, \pi\rangle \perp \langle X_1 \wedge \ldots \wedge \hat{X}_j \wedge \ldots \wedge \hat{X}_k \wedge \ldots \wedge X_{q+2}, \omega\rangle.$$

On note $\star$ resp. $\barwedge$ les produits de Grassmann associés aux formes bilinéaires $\langle\ ,\ \rangle$ resp. au produit extérieur $\wedge$ de $\Lambda_U^p(\mathfrak{X}) \times \Lambda_U^q(\mathfrak{X})$ dans $\Lambda_U^{p+q}(\mathfrak{X})$. $A_U(\mathfrak{X}, F)$ muni du produit de Grassmann associé à la multiplication de l'anneau U est une U-algèbre graduée notée $\mathcal{E}_U(\mathfrak{X})$. Pour chaque q on note 1_Λ l'élément de $A_U^q(\mathfrak{X}, \Lambda_U^q(\mathfrak{X}))$ tel que $\langle X_1 \wedge \ldots \wedge X_q, 1_\Lambda\rangle = X_1 \wedge \ldots \wedge X_q$ si $q > 0$, ou l'unité de F si $q = 0$. Soit $R \in A_U^r(\mathfrak{X})$. On note $\partial(R)$ le U-endomorphisme gradué de degré $1 - r$ de $\Lambda_U(\mathfrak{X})$ tel que $\partial(R) = R \barwedge 1_\Lambda$, donc

$$\langle X_1 \wedge \ldots \wedge X_{p+r}, \partial(R)\rangle = \sum_{(\sigma)} \mathrm{sig}(\sigma) \langle X_{\sigma(1)} \wedge \ldots \wedge X_{\sigma(r)}, R\rangle \wedge X_{\sigma(r+1)} \wedge \ldots \wedge X_{\sigma(r+p)}.$$

On note $i(R)$ le U-endomorphisme gradué de degré $r - 1$ de $A_U(\mathfrak{X}, V)$ tel que pour $\omega \in A_U^q(\mathfrak{X}, V)$ on ait $i(R)\omega = \omega(\partial(R))$ si $q > 0$ et

$i(R)\omega = o$ si $q = o$. On pose $\{R, S\} = i(R)S - (-1)^{(r+1)(s+1)} i(S)R$. On a $i(\{R, S\}) = [i(R), i(S)]$.

2. Représentations infinitésimales. — Soit F une algèbre commutative et unitaire sur un anneau commutatif et unitaire K. Soit V un F-module, on note $\hat{\mathfrak{T}}_K(V)$ le sous-F-module de $\mathrm{End}_K(V) \times \mathcal{D}_K(F)$ constitué par les couples (T, D) appelés *translations infinitésimales* (t. i.), tels que pour tout $(f, v) \in F \times V$ on ait $T(fv) = (Df)v + f(Tv)$, c'est-à-dire $[T, \varepsilon_{.}(f)]v = (\varepsilon_{.}(Df))v$, où $\varepsilon_{.}(f)v = fv$ et $[T, \varepsilon_{.}(f)]$ est le crochet des deux K-endomorphismes T et $\varepsilon_{.}(f)$. Soit $\mathfrak{X}$ un autre F-module. Un élément $\rho = (\rho_I, \rho_D)$ de $\mathrm{Hom}_K(\mathfrak{X}, \hat{\mathfrak{T}}_K(V))$, où $\rho_I : \mathfrak{X} \to \mathrm{End}_K(V)$ et $\rho_D : \mathfrak{X} \to \mathcal{D}_K(F)$, est appelé *représentation infinitésimale* (r. i.) de $\mathfrak{X}$ vers V. On note $\hat{\mu}$ (resp. $\tilde{\mu}$), l'application F-*linéaire*

$$(\rho_I, \rho_D) \in \mathrm{Hom}_K(\mathfrak{X}, \hat{\mathfrak{T}}_K(V)) \to (\hat{\rho}_I, \rho_D) \in \mathrm{Hom}_K(\mathfrak{X}, A_F(V))$$
$$\text{resp. } ((\rho_I, \rho_D), (\rho'_I, \rho'_D)) \in \mathrm{Hom}_K(\mathfrak{X}, \hat{\mathfrak{T}}_K(V)) \times \mathrm{Hom}_K(\mathfrak{X}, \hat{\mathfrak{T}}_K(V'))$$
$$\to (\tilde{\rho}_I, \rho'_D) \in \mathrm{Hom}_K(\mathfrak{X}, \hat{\mathfrak{T}}_K(A_F(V, V'))),$$
$$\hat{\rho}_I(X) = \partial(\rho_I(X)) \quad \text{et} \quad \tilde{\rho}_I(X)\omega = (\rho'_I(X)) \star \omega - \omega(\hat{\rho}_I(X)) = (\rho'_I(X)) \star \omega - i(\hat{\rho}_I(X))\omega.$$

3. Les translations infinitésimales $\theta(X)$ et d sous-jacentes a un espace infinitésimal. — Soit $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha))$ un *pré-espace d'Élie Cartan* ⌜*régulier*⌝ (1), c'est-à-dire $\mathfrak{X}$ est un F-module et $(\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha)$ est un élément de $\mathrm{Hom}_K(\mathfrak{X}, \hat{\mathfrak{T}}_K(\mathfrak{X}))$ tel que l'application K-bilinéaire de $\mathfrak{X} \times \mathfrak{X}$ dans $\mathfrak{X}$, notée $[\ ,\ ]_\alpha$, telle que $[X, Y]_\alpha = (\mathrm{ad}_\alpha X)Y$, est alternée, $[X, X]_\alpha = o$ ⌜de plus, ρ_α est F-linéaire⌝. On note $\mathcal{J}_\alpha$ (resp. Ω_α) l'élément de $A^3_K(\mathfrak{X})$, (resp. de $A^2_K(\mathfrak{X}, \mathcal{D}_K(F))$) tel que

$$\mathcal{J}_\alpha(X, Y, Z) = \sum_{\mathrm{Cyc}} [[X, Y]_\alpha, Z]_\alpha \quad (\text{resp. } \Omega_\alpha(X, Y)f = [\rho_\alpha(X), \rho_\alpha(Y)]f - \rho_\alpha([X, Y]_\alpha)f).$$

⌜Ω_α est F-bilinéaire⌝. Si $\Omega_\alpha = o$ (dans ce cas, on dit que $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha))$ est *sans courbure*), alors $\mathcal{J}_\alpha \in A^3_F(\mathfrak{X})$. Si $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\beta, \rho_\beta))$ est un autre pré-espace d'Élie Cartan et $(\mathrm{ad}_\gamma, \rho_\gamma) = (\mathrm{ad}_\alpha + \mathrm{ad}_\beta, \rho_\alpha + \rho_\beta)$, alors

$$\Omega_\gamma = \Omega_\alpha + \Omega_\beta \quad \text{et} \quad \mathcal{J}_\gamma = \mathcal{J}_\alpha + \mathcal{J}_\beta + \{[\ ,\ ]_\alpha, [\ ,\ ]_\beta\}.$$

Soit $(V, (\rho_I, \rho_D))$ un *espace infinitésimal* ⌜$\mathfrak{T}$-*régulier*⌝ (1) sur $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha))$, c'est-à-dire : (i) V est un F-module; (ii) (ρ_I, ρ_D) une r. i. de $\mathfrak{X}$ vers V; (iii) $\rho_D = \rho_\alpha$ ⌜et ρ_I est F-linéaire⌝. L'application K-bilinéaire alternée $\Omega_\rho = (\Omega_{\rho_I}, \Omega_{\rho_D})$ de $\mathfrak{X} \times \mathfrak{X}$ dans $\hat{\mathfrak{T}}_K(V)$ telle que

$$\Omega_{\rho_D} = \Omega_\alpha \quad \text{et} \quad \Omega_{\rho_I}(X, Y)(v) = \rho_I(X)\rho_I(Y)v - \rho_I(Y)\rho_I(X)v - \rho_I([X, Y]_\alpha)v$$

⌜est aussi F-bilinéaire et⌝ est appelée la *forme de courbure* de $(V, (\rho_I, \rho_D))$. Si $\Omega_\alpha = o$, alors $\Omega_{\rho_I} \in A^2_F(\mathfrak{X}, V)$. La forme de courbure de $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha))$ en tant qu'espace infinitésimal est $(\Omega\,\mathrm{ad}_\alpha, \Omega_\alpha)$, de plus $\Omega\,\mathrm{ad}_\alpha(X, Y) = -(X \wedge Y \lrcorner \mathcal{J}_\alpha)$. La forme de courbure de l'espace infinitésimal $(F, (\rho_\alpha, \rho_\alpha))$ est $(\Omega_\alpha, \Omega_\alpha)$. On pose

$$\square_\alpha = \hat{\mu}(\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha), \quad \theta_\rho = \tilde{\mu}((\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha), (\rho_I, \rho_D)), \quad \theta_\alpha = \tilde{\mu}((\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha), (\rho_\alpha, \rho_\alpha))$$

et l'on appelle $\square_\alpha$ (resp. θ_ρ) la *r. i. de Lie contravariante*, resp. *covariante*, sous-jacente à $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha))$, resp. à $(V, (\rho_I, \rho_D))$.

On note d_ρ l'élément de $\mathrm{End}_K(A_F(\mathfrak{X}, V))$ défini par l'identité

$$d_\rho\omega - 1_{\mathfrak{X}} \perp_{\rho_1}\omega - i([\ ,\ ]_\alpha)\omega = \rho_I \star \omega - \omega(\partial([\ ,\ ]_\alpha)),$$

où $1_{\mathfrak{X}}$ est l'application identité de $\mathfrak{X}$ et $\perp_{\rho_1}$ est la loi de composition externe associée à ρ_I. On note d_α l'élément de $\mathrm{End}_K(\mathcal{E}_F(\mathfrak{X}))$ associé à $(\rho_\alpha, \rho_\alpha)$. Le couple (d_ρ, d_α) est l'unique t. i. graduée de degré 1 du $\mathcal{E}_F(\mathfrak{X})$-module gradué $A_F(\mathfrak{X}, V)$ telle que [1] $\theta_\rho(X) = [i(X), d_\rho]$ et $\theta_\alpha(X) = [i(X), d_\alpha]$ On appelle (d_ρ, d_α) la t. i. *extérieure* sous-jacente à $(V, (\rho_I, \rho_\alpha))$. Si $R \in A_F^r(\mathfrak{X})$ et si l'on pose $\boxtimes_\rho(R) = [i(R), d_\rho]$ et $\boxtimes_\alpha(R) = [i(R), d_\alpha]$, alors $(\boxtimes_\rho, \boxtimes_\alpha)$ est une r. i. graduée de degré 0 de $A_F(\mathfrak{X})$ vers le $\mathcal{E}_F(\mathfrak{X})$-module gradué $A_F(\mathfrak{X}, V)$ et

$$\boxtimes_\rho(R)\omega = R \perp_{\rho_1}\omega - i([\ ,\ ]_{\alpha R})\omega = (i(R)_{\rho_1}) \star \omega - \omega(\partial([\ ,\ ]_{\alpha R})) \quad \text{pour} \quad \omega \in A_F(\mathfrak{X}, V)$$

$$\text{où} \quad [\ ,\ ]_{\alpha R} = \{R, [\ ,\ ]_\alpha\} = i(R)[\ ,\ ]_\alpha - (-1)^{r-1} i([\ ,\ ]_\alpha) R \in A_K^{r+1}(\mathfrak{X}).$$

THÉORÈME 1. — *Pour* $\nu = 1, 2$ *soit* $(V, (\rho_{I_\nu}, \rho_{D_\nu}))$ *un espace infinitésimal* $\mathcal{C}$*-régulier sur un pré-espace d'Élie Cartan régulier* $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_{\alpha_\nu}, \rho_{\alpha_\nu}))$. *Si l'on pose* $\mathrm{ad}_\alpha = \mathrm{ad}_{\alpha_1} - \mathrm{ad}_{\alpha_2}$, $\rho_\alpha = \rho_{\alpha_1} - \rho_{\alpha_2}$ *et* $\rho_I = \rho_{I_1} - \rho_{I_2}$, *alors*

$$(d_\rho, d_\alpha) = (d_{\rho_1} - d_{\rho_2}, d_{\alpha_1} - d_{\alpha_2}) \quad \text{et} \quad (\theta_\rho, \theta_\alpha) = (\theta_{\rho_1} - \theta_{\rho_2}, \theta_{\alpha_1} - \theta_{\alpha_2}),$$
$$(\boxtimes_\rho(R), \boxtimes_\alpha(R)) = (\boxtimes_{\rho_1}(R) - \boxtimes_{\rho_2}(R), \boxtimes_{\alpha_1}(R) - \boxtimes_{\alpha_2}(R)).$$

COROLLAIRE 1. — *Si* $\rho_{\alpha_1} = \rho_{\alpha_2}$, *alors* $[\ ,\ ]_\alpha \in A_F^2(\mathfrak{X}), [\ ,\ ]_{\alpha R} \in A_F^{r+1}(\mathfrak{X})$ *et*

$$d_{\rho_1} = d_{\rho_2} - i([\ ,\ ]_\alpha), \qquad \boxtimes_{\rho_1}(R) = \boxtimes_{\rho_2}(R) - i([\ ,\ ]_{\alpha R}).$$

THÉORÈME 2. — *Soit* $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha)$ *un pré-espace d'Élie Cartan (régulier). Si* $(V, \rho_I, \rho_D))$ *est un espace infinitésimal* $\mathcal{C}$*-régulier sur* $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha))$, *alors les assertions suivantes sont équivalentes* $\{_0$ *valables* $\}_0$.

1 $\{_0\mathcal{J}\}_0$. $\theta_\rho([X, Y]_\alpha)\omega = [\theta_\rho(X), \theta_\rho(Y)]\omega - \Omega_{\rho_1}(X, Y) \star \omega \{_0 - i((X \wedge Y) \lrcorner \mathcal{J}_\alpha)\omega\}_0$;

2 $\{_0\mathcal{J}\}_0$. $[\theta_\rho(X), d_\rho]\omega = (i(X)\Omega_{\rho_1}) \star \omega \{_0 + i(i(X)\mathcal{J}_\alpha)\omega\}_0$;

3 $\{_0\mathcal{J}\}_0$. $d_\rho^2\omega = \Omega_{\rho_1} \star \omega \{_0 + i(\mathcal{J}_\alpha)\omega)\}_0$.

La propriété $3\mathcal{J}$ est une conséquence des deux formules suivantes :

$$\Omega_{\rho_1} \star \omega = d_\rho(\rho_I \star \omega) - \rho_I \star (i([\ ,\ ]_\alpha)\omega), \qquad i(\mathcal{J}_\alpha) = i([\ ,\ ]_\alpha)\, i([\ ,\ ]_\alpha).$$

Si $\mathcal{J}_\alpha = 0$, on dit que $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha))$ est un *espace d'Élie Cartan.*

COROLLAIRE 2. — *Si* $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha))$ *est un espace d'Élie Cartan, alors les conditions suivantes sont équivalentes :* (j) $\Omega_{\rho_1} = 0$; (jj) $d_\rho^2 = 0$; (jjj) $\theta_\rho(X)\, d_\rho = d_\rho \theta_\rho(X)$; (jv) $\theta_\rho([X, Y]_\alpha) = [\theta_\rho(X), \theta_\rho(Y)]$.

4. APPLICATIONS [1]. — Soit $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha))$ un $\{$pré-$\}$ espace d'Élie Cartan régulier sans courbure, $\Omega_\alpha = 0$.

1° Soit $(\mathfrak{X}, (\nabla_I, \nabla_D))$ un espace infinitésimal $\mathcal{C}$-régulier sur $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, \rho_\alpha))$. Si l'on pose $(\mathrm{ad}_{\nabla_I} X) Y = [X, Y]_{\nabla_I} = \nabla_I(X) Y - \nabla_I(Y) X$, alors $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_{\nabla_I}, \nabla_D))$ est un $\{$pré-$\}$ espace d'Élie Cartan régulier et la t. i. extérieure $(d_{\nabla_I}, d_{\nabla_D})$ sous-jacente à un espace infinitésimal sur $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_{\nabla_I}, \nabla_D))$ est la

t. i. *extérieure absolue associée* à la connexion linéaire ∇_1. De plus, $d_{\varphi_1} = d_{\nabla_1} - i(T_\nabla)$, où $T_\nabla = [\ ,\ ]_{\nabla_1} - [\ ,\ ]_\alpha \in A^2_F(\mathfrak{X})$.

2° Soit $J \in \mathrm{End}_F(\mathfrak{X})$. Si l'on pose $\rho_{\alpha J} = \rho_\alpha \circ J$ et $(\mathrm{ad}_{\alpha J} X) Y = [X, Y]_{\alpha J}$,

$$[X, Y]_{\alpha J} = (i(J)[\ ,\ ]_\alpha)(X, Y) - (i([\ ,\ ]_\alpha) J)(X, Y) = [JX, Y]_\alpha + [X, JY]_\alpha - J[X, Y]_\alpha,$$

alors $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_{\alpha J}, \rho_{\alpha J}))$ est pré-espace d'Élie Cartan régulier et

$$d^2_{\alpha J} = \boxtimes_\alpha (\mathcal{N}_{\alpha J}(X, Y)), \qquad \rho_\alpha (\mathcal{N}_{\alpha J}(X, Y)) = \Omega_{\alpha J}(X, Y),$$

où $\mathcal{N}_{\alpha J}(X, Y) = [JX, JY]_\alpha - J([X, Y]_{\alpha J})$. Si $\mathcal{N}_{\alpha J} = 0$, alors $\mathcal{J}_{\alpha J} = 0 = \Omega_{\alpha J}$.

3° Soit $J \in GL_F(\mathfrak{X})$. Si l'on pose $(\mathrm{ad}^{\sim}_{\alpha J} X) Y = [X, Y]^{\sim}_{\alpha J} = \overset{-1}{J}[JX, JY]_\alpha$, alors $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}^{\sim}_{\alpha J}, \rho_\alpha \circ J))$ est un (pré-) espace d'Élie Cartan régulier sans courbure et $[\ ,\ ]^{\sim}_{\alpha J} - [\ ,\ ]_{\alpha J} = \overset{-1}{J} \circ \mathcal{N}_{\alpha J}$. Donc $d^{\sim}_{\alpha J} = d_{\alpha J} - i(\overset{-1}{J} \circ \mathcal{N}_{\alpha J})$. De plus,

$$d^{\sim}_{\alpha J} = C_J\, d_\alpha C_J^{-1}, \qquad \text{où} \quad (C_J \omega)(X_1, \ldots, X_q) = \omega(JX_1, \ldots, JX_q).$$

5. Dérivations de degré 1 sur l'algèbre des formes différentielles extérieures. — Dans ce paragraphe on note : K le corps des nombres réels, F la K-algèbre des fonctions C^∞-différentiables à valeurs numériques sur une variété C^∞-différentiable W de dimension finie. On identifiera $\mathcal{D}_K(F)$ avec l'ensemble $\mathfrak{X}$ des C^∞-champs de vecteurs de W. Alors $\mathcal{E}_F(\mathfrak{X})$ est isomorphe à $\Lambda_F(\mathrm{Hom}_F(\mathfrak{X}, F)$. Le F-module $\mathfrak{X} = \mathcal{D}_K(F)$, muni du crochet $[\ ,\ ]$ de deux K-dérivations de F et de $1_{\mathfrak{X}}$, définit un espace d'Élie Cartan régulier sans courbure dont la dérivation extérieure est notée d. L'application qui à toute dérivation d_α de degré 1 de $\mathcal{E}_F(\mathfrak{X})$ associe le couple (J_α, T_α) de $\mathrm{End}_F(\mathfrak{X}) \times A^2_F(\mathfrak{X})$ tel que $(J_\alpha X) f = (d_\alpha f) X$ et $(T_\alpha(X, Y)) f = ([d, d_\alpha])(X, Y)$ est un isomorphisme dont l'isomorphisme inverse est défini par : $d_\alpha = \boxtimes (J_\alpha) - i(T_\alpha)$.

Théorème 3. — *Si* $d_\alpha \in \mathcal{D}^1 \mathrm{gr}_K(\mathcal{E}_F(\mathfrak{X}))$, *alors il existe un unique élément* $[\ ,\ ]_\alpha \in A^2_K(\mathfrak{X})$ *tel que* $[\ ,\ ]_\alpha = [\ ,\ ]_{J_\alpha} - T_\alpha$, *où* $[\ ,\ ]_{J_\alpha} = \{J_\alpha, [\ ,\ ]\}$. *De plus* $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, J_\alpha))$, *où* $(\mathrm{ad}_\alpha X) Y = [X, Y]_\alpha$, *est un pré-espace d'Élie Cartan régulier tel que* d_α *est la dérivation extérieure sous-jacente à* $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, J_\alpha))$ *et* $d_\alpha = d_{J_\alpha} - i(T_\alpha)$. *D'une façon plus précise, l'application canonique* $d_\alpha \rightsquigarrow (\mathrm{ad}_\alpha, J_\alpha)$ *de* $\mathcal{D}^1 \mathrm{gr}_K(\mathcal{E}_F(\mathfrak{X}))$ *dans le* F*-module des structures de pré-espaces d'Élie Cartan réguliers sur le* F*-module* $\mathfrak{X}$ *est un isomorphisme. Les conditions suivantes sont équivalentes :* (k) $[\ ,\ ]_\alpha = [\ ,\ ]_{J_\alpha}$; (kk) $d_\alpha = d_{J_\alpha}$; (kkk) $[d, d_\alpha] = 0$. *On a aussi que* $d^2_\alpha = 0$ *si, et seulement si,* $(\mathfrak{X}, (\mathrm{ad}_\alpha, J_\alpha))$ *est un espace d'Élie Cartan sans courbure* $(\mathcal{J}_\alpha = 0 = \Omega_\alpha)$. *Si* $d^2_\alpha = 0 = d^2_\beta$, *alors* $[d_\alpha, d_\beta] = 0$ *si, et seulement si* $\{[\ ,\ ]_\alpha, [\ ,\ ]_\beta\} = 0$.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) C. M. de Barros, *Espaces infinitésimaux* (*Thèse Sc. Math.*); *Cahiers de Top. et Géom. Diff.* (Sém. Ehresmann), 7, 1965, xi + 96 pages.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Solution du problème de Dirichlet à deux variables par des sommes de polynomes harmoniques.* Note (*) de Mme **Geneviève Gillot**, transmise par M. Léopold Escande.

Quand les polynomes harmoniques forment un système complet pour le problème qu'on doit résoudre, il est possible d'utiliser les polynomes orthogonaux (sur la limite ou à l'intérieur du domaine). On peut aussi avec des polynomes non orthogonaux, utiliser la méthode de Ritz-Galerkine. Dans tous les cas, on est amené à calculer un grand nombre d'intégrales et l'on a un processus qui est mal adapté à l'emploi des calculateurs électroniques.

Il semble préférable d'éviter le calcul de toute intégrale en écrivant simplement que le développement prend les valeurs assignées sur les limites. On obtient ainsi les coefficients du développement par la simple

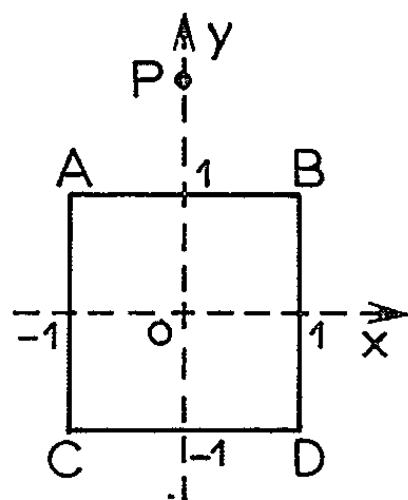


Fig. 1.

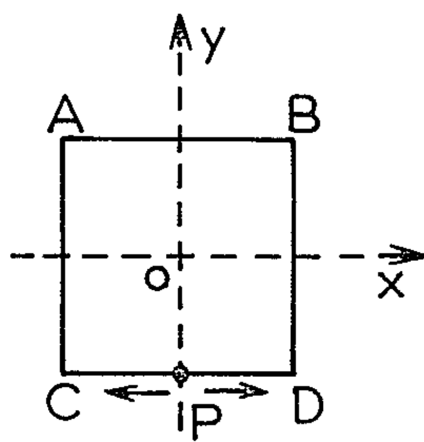


Fig. 2.

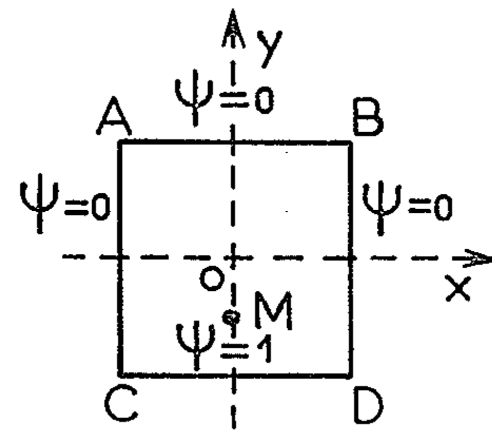


Fig. 3.

résolution d'un système d'équations linéaires et l'on peut ensuite calculer en un point quelconque la solution ainsi que ses dérivées. Les polynomes harmoniques $P(x, y)$ et $Q(x, y)$ du plan vérifient les relations de récurrence suivantes :

$$\left\{\begin{array}{ll} P_0 = 1, & P_{n+1} = xP_n - yQ_n; \\ Q_0 = 0, & Q_{n+1} = yP_n + xQ_n. \end{array}\right. \tag{1}$$

Si l'on doit aussi calculer les dérivées, on a les formules

$$\left\{\begin{array}{ll} \partial_x P_n = nP_{n-1}, & \partial_y P_n = -nQ_{n-1}; \\ \partial_x Q_n = nQ_{n-1}, & \partial_y Q_n = nP_{n-1}. \end{array}\right. \tag{2}$$

On écrit la solution sous la forme

$$\psi(x, y) = A_0 + \sum_{n=1}^{N} [A_n P_n + B_n Q_n] \tag{3}$$

et en écrivant que ψ prend les valeurs données en $(2N+1)$ points du contour, on obtient un système de $(2N+1)$ équations linéaires pour les $(2N+1)$ inconnues A_n et B_n. Le plus souvent les symétries permettent de supprimer *a priori* certains des termes du développement. Les systèmes linéaires qu'on doit résoudre sont en général « moyennement » conditionnés et l'on améliore la précision en remplaçant le système du type $AX = B$ par le système $A'AX = A'B$, où A' est la matrice transposée de A.

La précision des résultats est directement liée à la régularité de la fonction donnée sur les limites. Voici quelques exemples numériques pour un domaine carré compris entre $x = \pm 1$ et $y = \pm 1$.

1° *Fonction régulière* (*fig.* 1). — Sur les limites on prend les valeurs de la fonction

$$\psi(x, y) = \frac{2-y}{x^2 + (2-y)^2}. \tag{4}$$

Comme (4) est une solution de l'équation de Laplace $\Delta\psi = 0$, on doit aussi trouver les valeurs de cette fonction à l'intérieur. En particulier, $\psi(0) = 0{,}5$. Le tableau (6) (1re colonne) donne les valeurs obtenues en divisant le côté du carré en $n = 2, 4, 8, 16$ parties. Par suite de la symétrie, on utilise le développement

$$\psi(x, y) = \sum_{k=0}^{N} [A_{2k} P_{2k} + A_{2k+1} Q_{2k+1}]. \tag{5}$$

(6)

n.	Polynomes. $\psi(0)$.	Réseaux (2e ordre). $\psi(0)$.	Réseaux (4e ordre). $\psi(0)$.
2	0,506 666 666 667	0,533 333 3	0,506 666 666 667
4	0,499 977 072 204	0,508 003 0	0,500 079 851 804
8	0,499 999 579 819	0,501 998 8	0,500 000 852 871
16	0.499 999 999 875	0,500 500 8	0,500 000 013 198

Les colonnes 2 et 3 du tableau (6) donnent les résultats obtenus par la méthode des réseaux et des différences finies (approximation du 2e et du 4e ordre). Les résultats sont meilleurs avec la méthode des polynomes, car seules subsistent les erreurs de discrétisation sur les limites.

2° *Fonction dont la dérivée est discontinue* (*fig.* 2). — Les valeurs données sont $\psi = 0$ sur CABD et ψ varie linéairement de 1 à 0 quand on passe de P à C ou D. Les résultats obtenus avec le développement (5) sont dans la première colonne du tableau (7).

(7)

n.	Polynomes. $\psi(0)$.	Réseaux (2e ordre). $\psi(0)$.	Réseaux (4e ordre). $\psi(0)$.
4...........	0,171 171 171	0,187 500 000	0,171 614 100
8...........	0,164 411 158	0,168 198 529	0,164 544 439
16...........	0,162 649 631	0,163 763 291	0,162 887 654
∞...........	0.162 342 758	0,162 342 758	0,162 342 758

La valeur $n = \infty$ a été obtenue par le développement

$$\psi(0) = \frac{4}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \frac{1}{\operatorname{ch}\left[(2k+1)\frac{\pi}{2}\right]} \doteq 0,162\,342\,758\,3.$$

3° *Fonction discontinue à un sommet* (*fig.* 3). — Les valeurs données sont $\psi = 1$ sur CD et $\psi = 0$ sur CABD. On prend $\psi = 0,5$ aux points C et D et l'on utilise toujours le développement (5). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (8).

(8)

n.	Polynomes. ψ(M).	Réseaux (2e ordre). ψ(M).	Réseaux (4e ordre). ψ(M).
4	0,541 007 905	0,526 785 709	0,541 007 899
8	0,540 531 566	0,536 079 511	0,540 558 428
16	0,540 529 051	0,539 325 207	0,540 530 875
32	0,540 529 195	0,540 222 093	0,540 529 318
∞	0,540 529 218	0,540 529 218	0,540 529 218

La valeur exacte $n = \infty$ a été calculée par le développement

$$\psi(M) = \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)} \frac{\operatorname{sh}\left[(2k+1)\frac{3\pi}{8}\right]}{\operatorname{sh}[(2k+1)\pi]}.$$

La méthode des polynomes est toujours plus précise et plus rapide que la méthode des réseaux pour une même valeur de n.

Tous ces calculs ont été effectués en double précision afin d'éliminer les erreurs d'arrondis. Ils ont été effectués sur l'ordinateur IBM-7044 qui équipe l'I. C. N. de l'Université de Toulouse.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(*Institut du Calcul numérique, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse.*)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Solutions numériques de l'équation biharmonique par la méthode des réseaux.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

Les solutions de l'équation

$$(1)\qquad \Delta^2\psi = f(x, y) \qquad \text{ou} \qquad (\partial_{xxxx} + 2\,\partial_{xxyy} + \partial_{yyyy})\,\psi = f$$

sont entièrement définies dans un domaine du plan, limité par une courbe fermée C, si l'on donne la valeur de la fonction et de sa dérivée normale en tout point de C.

Dans la méthode des réseaux on remplace l'équation (1) par une relation entre les valeurs de ψ au point zéro et les valeurs de ψ aux points voisins d'un quadrillage comme celui de la figure 1. Mais au voisinage des limites, l'équation (7) n'est plus valable. On utilise alors des points du réseau situés en dehors et au voisinage de la limite C, qu'on détermine par la connaissance de la dérivée normale de la fonction sur C. Cette manière d'opérer est d'une précision médiocre, inférieure à la précision du 4[e] ordre

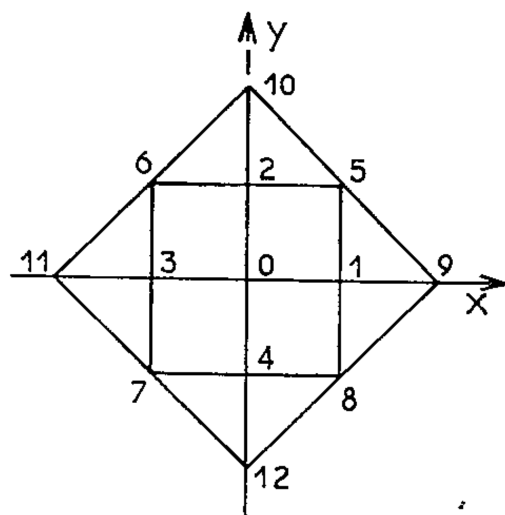


Fig. 1.

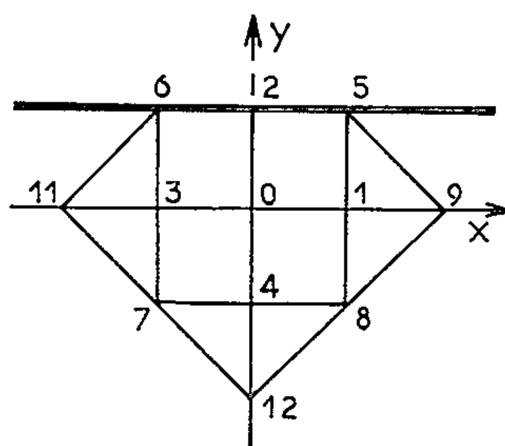


Fig. 2.

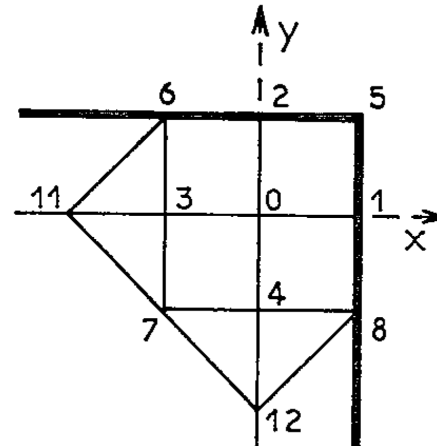


Fig. 3.

qui est celle de la formule (7). Nous allons voir qu'il est possible d'établir au voisinage des limites des formules faisant intervenir à la fois la connaissance de ψ et de sa dérivée normale sur C, sans qu'il soit nécessaire de considérer des points en dehors du domaine.

Auparavant nous allons montrer que l'équation classique (7) s'établit aisément en utilisant les quatre polynomes biharmoniques de degré n, solutions de $\Delta^2\psi = 0$, définis par

$$(2)\qquad \begin{cases} z^n = (x+iy)^n = P_n + iQ_n = r^n[\cos(n\theta) + i\sin(n\theta)], \\ z^* z^{n-1} = R_n + iS_n = r^n[\cos(n-2)\,\theta + i\sin(n-2)\,\theta]. \end{cases}$$

On peut calculer numériquement ces polynomes $P_n(x, y)$, $Q_n(x, y)$, $R_n(x, y)$, $S_n(x, y)$ par les formules de récurrence

$$(3)\qquad \begin{cases} P_n = xP_{n-1} - yQ_{n-1}, & R_n = xP_{n-1} + yQ_{n-1}; \\ Q_n = yP_{n-1} + xQ_{n-1}, & S_n = xQ_{n-1} - yP_{n-1} \end{cases}$$

et à partir de

$$P_0 = 1, \quad Q_0 = 0, \quad R_2 = x^2 + y^2, \quad S_2 = 0.$$

Voici d'ailleurs les premiers d'entre eux, jusqu'à $n = 4$, que nous allons utiliser :

$$(4)\quad \begin{cases} n=0: & P_0 = 1, & Q_0 = 0, & R_0 = 0, & S_0 = 0; \\ n=1: & P_1 = x, & Q_1 = y, & R_1 = 0, & S_1 = 0; \\ n=2: & P_2 = x^2 - y^2, & Q_2 = 2xy, & R_2 = x^2 + y^2, & S_2 = 0; \\ n=3: & P_3 = x^3 - 3xy^2, & Q_3 = 3x^2y - y^3, & R_3 = x^3 + xy^2, & S_3 = y^3 + x^2y. \\ n=4: & P_4 = x^4 - 6x^2y^2 + y^4, & & Q_4 = 4(x^3y - xy^3), & \\ & R_4 = x^4 - y^4 & & S_4 = 2(x^3y + xy^3), & \end{cases}$$

Il y a donc quatre polynomes de degré n linéairement indépendants.

Nous allons nous limiter à l'approximation du 4e ordre et utiliser le développement

$$(5)\quad \psi(x, y) = \sum_{n=0}^{n=4} [A_n P_n + B_n Q_n + C_n R_n + D_n S_n].$$

Pour établir la formule classique (7), qui correspond à un point intérieur du domaine, non voisin de la limite, on écrit (5) pour les points 1, 2, ..., 12 de la figure 1 (mailles carrées de côté h). On forme les combinaisons

$$(6)\quad \begin{cases} \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 = 4A_0 + 4C_2 + 4A_4, \\ \psi_5 + \psi_6 + \psi_7 + \psi_8 = 4A_0 + 8C_2 - 16A_4, \\ \psi_9 + \psi_{10} + \psi_{11} + \psi_{12} = 4A_0 + 16C_2 + 64A_4. \end{cases}$$

On a $A_0 = \psi_0$ et en éliminant les deux coefficients C_2 et A_4 entre les trois équations (6), on obtient la formule

$$(7)\quad 20\psi_0 = 8(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4) - 2(\psi_5 + \psi_6 + \psi_7 + \psi_8) - (\psi_9 + \psi_{10} + \psi_{11} + \psi_{12}).$$

Ceci correspond à une solution de $\Delta^2\psi = 0$. S'il y a un second membre on complète à droite de (7) par un terme $k.h^4 f_0$ et l'on trouve aisément le coefficient $k = 3$ en écrivant, par exemple, que l'équation est satisfaite pour $\psi = z^4$.

Nous allons montrer maintenant que le développement (5) ou les développements dérivés $\partial_x\psi$ et $\partial_y\psi$ peuvent conduire à une formule analogue à (7) pour un point voisin d'une limite rectiligne (*fig.* 2) parallèle à l'axe des x (par exemple). Pour cela on écrit (5) pour les points voisins du point o et l'on obtient [1]

$$(8)\quad \begin{cases} \alpha = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 = 4\psi_0 + 4C_2 + 4A_4, \\ \beta = \psi_5 + \psi_6 + \psi_7 + \psi_8 = 4\psi_0 + 8C_2 - 16A_4. \end{cases}$$

On en tire A_4 et C_2 sous la forme

$$(9)\quad 24A_4 = 2\alpha - \beta - 4\psi_0, \qquad 24C_2 = 4\alpha + \beta - 20\psi_0.$$

Puis on écrit $(\psi_9 + \psi_{11})$ et $(\psi_1 + \psi_3)$ qui donnent A_2 et C_4, soit, en tenant compte de (9),

$$(10)\qquad \begin{cases} 24A_2 = -10\psi_0 - 4\alpha - \beta + 16(\psi_1 + \psi_3) - (\psi_9 + \psi_{11}), \\ 24C_4 = 10\psi_0 - 2\alpha + \beta - 4(\psi_1 + \psi_3) + \psi_9 + \psi_{11}. \end{cases}$$

On obtient de même

$$(11)\qquad \psi_2 - \psi_4 = 2B_1 - 2(B_3 - D_3);$$

$$(12)\qquad \psi_{12} = \psi_0 - 2B_1 - 4(A_2 - C_2) + 8(B_3 - D_3) + 16(A_4 - C_4);$$

$$(13)\qquad h(\partial_y\psi)_2 = B_1 - 2A_2 + 2C_2 - 3(B_3 - D_3) + 4(A_4 - C_4).$$

En éliminant $(B_3 - D_3)$ et B_1 entre ces trois équations (11), (12), (13), on obtient

$$(14)\qquad 2\psi_{12} + 6h(\partial_y\psi)_2 = 2\psi_0 - 20(A_2 - C_2) + (\psi_2 - \psi_4) + 56(A_4 - C_4).$$

Enfin en remplaçant A_2, C_2, A_4, C_4 de (14) par leurs expressions (8), (10), on obtient la formule cherchée sous la forme (*fig.* 2).

$$(15)\qquad 78\psi_0 \doteq 24(\psi_1 + \psi_3) + 34\psi_2 + 30\psi_4 - 6\beta - 4\psi_{12} - 3(\psi_9 + \psi_{11}) - 12h(\partial_y\psi)_2.$$

Pour l'équation $\Delta^2\psi = f$, on opère comme pour (7) et l'on trouve qu'il faut ajouter au second membre de (15) le terme $3h^4 f_0$.

Dans le cas d'un domaine rectangulaire et d'un point O voisin d'un angle comme dans la figure 3, un raisonnement analogue au précédent conduit à la formule

$$(16)\qquad \begin{aligned} 48\psi_0 = {} & 17(\psi_1 + \psi_2) + 15(\psi_3 + \psi_4) - 3\beta \\ & - 2(\psi_{11} + \psi_{12}) - 6h[(\partial_x\psi)_1 + (\partial_y\psi)_2] + \frac{3}{2}h^4 f_0. \end{aligned}$$

Pour une courbe C limite qui n'est pas formée de portions rectilignes, on établit des formules analogues à (15) en résolvant numériquement le système linéaire.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Pour simplifier l'écriture on fait rentrer les coefficients h^n dans A_n, B_n, C_n, D_n.

(*Institut de Calcul numérique,*
118, *route de Narbonne,* 31-*Toulouse.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Récurrence ponctuelle des processus à accroissements indépendants.* Note (*) de MM. **Jean Bretagnolle** et **Didier Dacunha-Castelle**, présentée par M. Paul Lévy.

Le but de cette Note est de caractériser les processus à accroissements indépendants homogènes, tels que

$$P\{\forall T > 0, \exists t > T, X(t) = 0\} = 1$$

pour tout T.

On classe aussi les processus suivant le temps qu'ils passent en o.

1. Notations et définitions. — $X(t)$ désigne un processus à accroissements indépendants, homogène, défini par

$$\log E \exp iu X(t) = t\psi(u),$$

$X(t)$ est pris sous sa version continue à droite et $X(0) = 0$;
$F^t(.)$ est la mesure de probabilité de $X(t)$.

On notera (C) la condition :

$$\text{(C)} \qquad \underline{\lim}\, |\psi(u)| > 0 \qquad (u \to \infty)$$

[(C) est vérifiée en particulier, si la mesure de Lévy (¹) possède une partie absolument continue. Sauf mention explicite, nous supposerons $X(t)$ symétrique].

Rappelons qu'un processus $X(t)$ est dit récurrent (R) [resp. transient (T)] s'il existe un intervalle I tel que

$$P(X(t) \in I \text{ infiniment souvent}, t > T) = 1. \quad \forall T > 0 \text{ (resp. } = 0 \text{ pour un certain T)}.$$

On sait (³) que la condition nécessaire et suffisante de récurrence s'écrit

$$\text{(R)} \qquad \int_0^1 \frac{du}{\psi(u)} = \infty.$$

Définitions :

1. $X(t)$ sera dit ponctuellement récurrent (P. R.) [resp. ponctuellement transient (P. T.)] si :

$P(X(t) = 0$, infiniment souvent, $t > T) = 1$;

$\forall T > 0$ (resp. $= 0$ pour un certain T).

2. $X(t)$ sera dit fortement ponctuellement récurrent (F. P. R.) si

$$P(\mu\{t; X(t) = 0\} = \infty) = 1,$$

μ désignant la mesure de Lebesgue. Les implications suivantes sont triviales :

$$\text{FPR} \Rightarrow \text{PR} \Rightarrow \text{R}; \qquad \text{T} \Rightarrow \text{P. T.}$$

2. Théorèmes. — Dans les théorèmes suivants, on suppose (R) vérifiée.

Théorème 1. — *Tout processus est, soit P. R., soit P. T.* (loi de zéro-un).

THÉORÈME 2. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* $X(t)$ *soit P. T. est*

$$(2)\qquad \lim_{T\to\infty}\lim_{\lambda\to 0}\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{\displaystyle\int_0^{\infty}\frac{e^{-T\psi(u)}}{\lambda+\psi(u)}\hat{g}_\varepsilon(u)\,du}{\displaystyle\int_0^{\infty}\frac{1}{\lambda+\psi(u)}\hat{g}_\varepsilon(u)\,du}=0,$$

où $\hat{g}_\varepsilon(x)=\varepsilon\hat{g}(\varepsilon x)$, $\hat{g}$ *étant une fonction qui est dans* $L_1(R)$ *et qui est la transformée de Fourier d'une fonction continue positive à support compact* [si (2) a lieu pour une fonction $\hat{g}$ particulière, (2) a lieu pour toute $\hat{g}$ du type indiqué].

On a les équivalences suivantes :

$$\text{F. P. T.}\iff\int_0^{\infty}F^{*t}(0)\,dt=\iff\sum_n F^{*n\tau}(0)=\infty,\quad\forall\tau>0$$
$$\iff P(X(n)=0,\ \text{infiniment souvent})=1,\quad\forall\tau>0.$$

THÉORÈME 3. — Classification des processus.

Premier cas : Mesures non diffuses, c'est-à-dire $t_0>0$, tel que F^{*t_0} soit non diffuse, ce qui équivaut à

$$\lim_T\int_1^T\frac{1}{T}\frac{du}{\lambda+\psi(u)}>0,\quad\forall\lambda\geqq 0.$$

On a alors

$$\lim_{\lambda\to 0}\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int\frac{du}{\lambda+\psi(u)}<\infty\iff\text{P. T.}$$
$$=\infty\iff\text{P. R.}$$

Deuxième cas : Mesures diffuses ($F^{*t}(0)=0,\ \forall t$).

$X(t)$ n'est pas F. P. R. et l'on a les critères suivants :

$$(a)\quad\int_1^{\infty}\frac{du}{\psi(u)}<\infty\ \Rightarrow\ \text{P. R. et (C)}\qquad\left(\text{et }\forall\lambda,\int_1^{\infty}\frac{du}{\psi(u)+\lambda}<\infty\right);$$

$$(b)\quad\int_1^{\infty}\frac{du}{\psi(u)}=\infty\quad\text{et}\quad(\text{C})\ \Rightarrow\ \text{P. T.};$$

$$(c)\quad\int_1^{\infty}\frac{du}{\psi(u)}=\infty\quad\text{et}\quad\varliminf_{u\to\infty}\psi(u)=0\quad(\text{non (C)}),$$

on ne peut alors conclure à P. T. ou P. R.

En effet le critère I permet de montrer que les processus $X_1(t)$ et $X_2(t)$ liés aux fonctions ψ_1 et ψ_2 suivantes sont respectivement P. R. et P. T.

$$\psi_1(u)=\sum_{k=1}^{\infty}\sin^2(u[(k!)^{k!}]^{-1}),$$

$$\psi_2(u)=\sum_{k=1}^{\infty}(1\wedge\log k)^{-1}\sin^2(u2^{-k}).$$

Exemples :

Premier cas : Processus latticiels (périodique) :

$$\psi(u) = \cos u + \cos \xi u \qquad (\xi, \text{ nombre de Liouville}).$$

Deuxième cas : *a*. Processus stables $1 < \alpha \leq 2$; *b*. Processus de Cauchy.

Remarques. — 1. Les résultats du théorème (3) demeurent dans le cas non symétrique en remplaçant le signe $\int$ par Re $\int$, sauf dans le cas *b*.

De même, les résultats s'étendent au cas de deux dimensions. La classe *a* disparaît. Sous la condition (C) (mouvement brownien par exemple), les processus à deux dimensions sont P. T.

Indiquons les idées principales de la démonstration.

Le théorème 3 est une conséquence du théorème 2 obtenue en prenant

$$\hat{g}_\varepsilon(u) = \varepsilon u^{-2}(1 - u^{-1} \sin \varepsilon u),$$

et en étudiant les divers cas possibles.

Principe de la démonstration du théorème 2 :

Posant $\sigma_{T,\varepsilon} = \inf\,(t,\ t > T \mid X(t) \mid \in]-\varepsilon, \varepsilon[)$,

$$\hat{H}_{T,\varepsilon}(\lambda) = E(\exp - \lambda\sigma_{\varepsilon T}),$$

on évalue $\hat{H}_{T,\varepsilon}(\lambda)$, à partir des inégalités

$$\hat{H}_{T,\varepsilon}(\lambda) \int_0^\infty \inf_{|(y)| < \varepsilon} (P_y(|X_{(t)}| < \varepsilon))\, e^{-\lambda t}\, dt$$
$$\leq \int_0^\infty F^{\star t+T}(-\varepsilon, \varepsilon)\, e^{-\lambda t}\, dt \leq \hat{H}_{T,\varepsilon}(\lambda) \int_0^\infty \sup_{|y| < \varepsilon} (P_y |X(t)| < \varepsilon)\, e^{-\lambda t}\, dt$$

et

$$K_1(g) \left\langle g_{\frac{\varepsilon}{2}}\left(x + \frac{\varepsilon}{2}\right) + g_{\frac{\varepsilon}{2}}\left(x - \frac{\varepsilon}{2}\right), F^{\star t} \right\rangle$$
$$\leq P\{|X(t)| \leq \varepsilon\} \left\langle K_2(g) \sum_{j=-n(g)}^{n(g)} g_{\frac{\varepsilon}{2}}\left(x + j\frac{\varepsilon}{n}\right), F^{\star t} \right\rangle,$$

on a

$$\text{P. T.} \iff \lim_{T \to \infty} \lim_{\lambda \to 0} \lim_{\varepsilon \to 0} \hat{H}_{T,\varepsilon}(\lambda) = 0$$

[ce qui est équivalent à la non-compacité de la famille des mesures $\hat{H}_{T,\varepsilon}(\lambda)$].

On déduit de cette équivalence le théorème 2.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) P. Lévy, *Processus stochastiques et mouvement brownien.*

(2) Blumenthal et Getoor, *Local times* (*Wahrscheinlichkeitstheorie*, 3, 1964, p. 50-75).

(3) Kingman, *J. Austr. Math. Soc.*, 1964).

(5, *allée du Commerce, Fresnes, Essonne.*)

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques dans le cas d'une chambre déversante avec débit d'apport au-dessus de l'étranglement : influence de la hauteur de chute dans le cas d'un orifice.* Note (*) de M. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie.

Méthode graphique pour l'étude des manœuvres rythmiques correspondant au déversement sensiblement maximal dans le cas d'une cheminée d'équilibre à étranglement recevant un débit d'apport à sa partie supérieure et alimentant un récepteur constitué par un simple orifice.

Nous supposons toujours le seuil déversant horizontal, de cote $A = aZ_*$ au-dessus du niveau statique et de longueur pratiquement infinie.

D'autre part, nous désignons par H la hauteur de chute effective agissant sur l'orifice, compte tenu de la perte de charge dans l'étranglement durant les oscillations et par H_0 la hauteur de chute effective correspondant au débit Q_0. Dans ces conditions, on a

$$\frac{Q}{Q_0} = u = \sqrt{\frac{H}{H_0}} \# 1 + \frac{p_0(1 - v_a)^2 + r_0 v_a^2 + z \pm r}{2 h_0}.$$

Les équations générales s'écrivent quand l'orifice est ouvert :

$$\left[v \pm \frac{r_0 v (v - v_a)}{h_0}\right] \frac{dv}{dz} + z \pm p \pm r + \frac{v}{2 h_0} = 0,$$

$$p = p_0 w^2 = p_0 \left(v - v_a + 1 + \frac{z}{2 h_0} \pm \frac{r}{2 h_0} + \frac{p_0(1 - v_a)^2 + r_0 v_a^2}{2 h_0}\right)^2,$$

$$r = r_0 (v - v_a)^2.$$

1. L'orifice est fermé, le déversement s'achève, le plan d'eau qui est à la cote $A = aZ_*$ du seuil déversant descend et les équations s'écrivent, w et $v - v_a$ étant négatifs :

$$v \frac{dv}{dz} + z - p - r = 0, \qquad p = p_0 w^2 = p_0 (v - v_a)^2, \qquad r = r_0 (v - v_a)^2,$$

avec les conditions initiales :

$$w = -v_a, \qquad v = 0, \qquad p = p_0 v_a^2, \qquad r = r_0 v_a^2, \qquad z = a, \qquad \frac{dv}{dz} = \infty.$$

En A_0 (a, o) la tangente est verticale.

Sur le graphique en (z, v), nous traçons les paraboles :

R et — R d'équations $z = \pm r_0 (v - v_a)^2$;

P + R et — P — R d'équations $z = \pm (p_0 + r_0)(v - v_a)^2$.

Le centre de courbure en A_0 est à l'intersection de Oz avec la parabole P + R.

Le procédé classique de construction des normales permet de construire, à partir de la parabole P + R, la courbe (z, v) jusqu'au point $A_1(z_1, v_1)$

où cette courbe et cette parabole se rencontrent. On a, en ce point

$$z_1 = p_1 + r_1, \qquad \left(\frac{dv}{dz}\right)_1 = 0.$$

A l'instant correspondant t_1 où $|v|$ et $|w|$ sont maximaux, la manœuvre d'ouverture complète instantanée de l'orifice intervient.

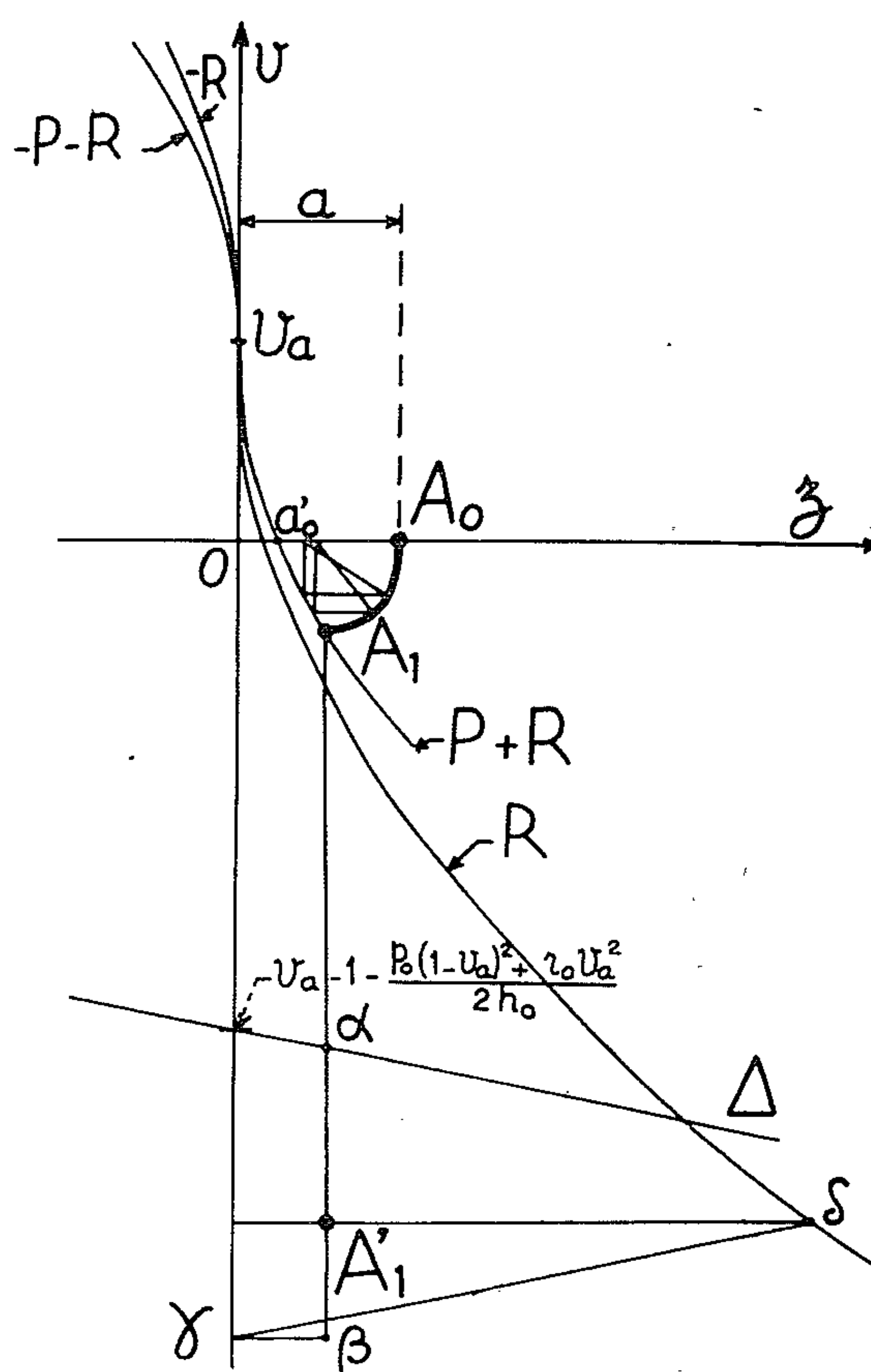


Fig. 1.

2. Dès l'ouverture de l'orifice, les équations à considérer sont les suivantes, w et $v - v_a$ étant négatifs :

$$\left[v - \frac{r_0}{h_0} v (v - v_a)\right] \frac{dv}{dz} + \frac{v}{2h_0} + z - p - r = 0,$$

$$p = p_0 w^2 = p_0 \left[v - v_a + 1 + \frac{z}{2h_0} - \frac{r}{2h_0} + \frac{p_0(1 - v_a)^2 + r_0 v_a^2}{2h_0}\right]^2, \qquad r = r_0 (v - v_a)^2.$$

Le point de fonctionnement saute de $A_1(z_1, v_1)$ en $A'_1(z'_1 = z_1, v'_1)$.
La condition $w' = w_1$ donne

$$v'_1 = v_1 - 1 - \frac{z_1}{2h_0} + \frac{r'_1}{2h_0} - \frac{p_0(1 - v_a)^2 + r_0 v_a^2}{2h_0}.$$

On peut déterminer graphiquement A'_1 (*fig.* 1).

Pour avoir la normale MN en un point M de la courbe (z, v) situé à gauche de A'_1, tant que w et $v - v_a$ sont négatifs, on opère comme suit (*fig.* 2) :

— On trace sur le graphique :

— une droite Δ' d'équation $v = 2h_0 z$ normale à la droite Δ d'équation

$$v = v_a - 1 - \frac{z}{2h_0} - \frac{p_0(1 - v_a)^2 + r_0 v_a^2}{2h_0};$$

— la parabole P_r d'équation $z = (r_0/h_0)\, v\, (v - v_a)$.

— On trace sur un calque deux axes rectangulaires $z'O'v'$ et les paraboles P' et $-P'$ d'équations $z' = \pm\, p_0 v'^2$.

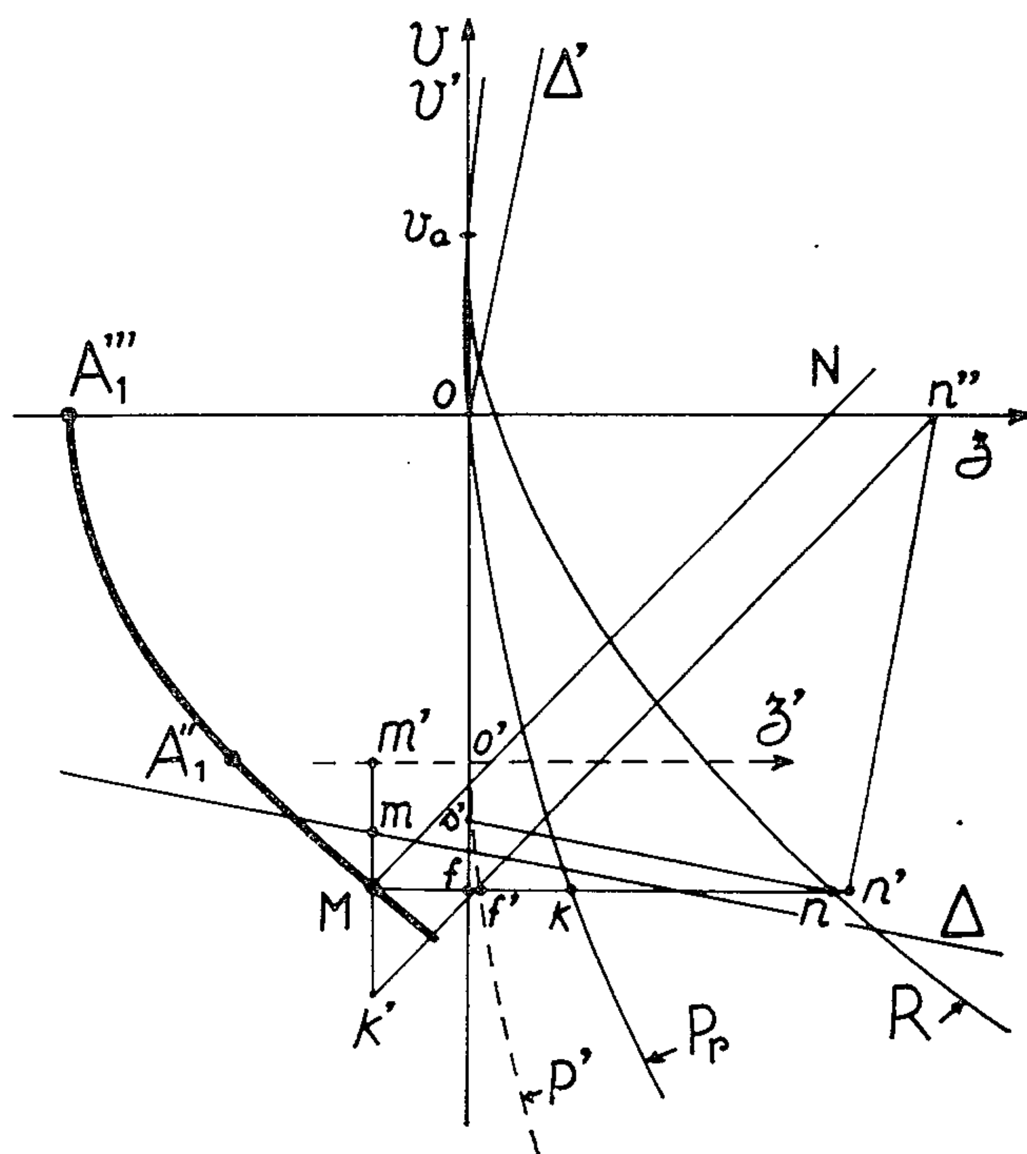


Fig. 2.

— L'horizontale de M coupe Ov en f et R en n.

— On mène ns' parallèle à Δ, ce qui donne $fs' = r/2h_0$.

— On porte sur la verticale de M, au-dessus du point m où elle coupe Δ, une longueur $mm' = fs'$.

L'ordonnée de m' est bien

$$v_a - 1 - \frac{z'}{2h_0} - \frac{r}{2h_0} - \frac{p_0(1 - v_a)^2 + r_0 v_a^2}{2h_0}$$

et l'on a

$$\overline{m'M} = v - v_a + 1 + \frac{z}{2h_0} - \frac{r}{2h_0} + \frac{p_0(1 - v_a)^2 + r_0 v_a^2}{2h_0}.$$

— On superpose le calque au graphique et $O'v'$ à Ov de telle sorte que l'axe $O'z'$ passe par m'.

— A droite de n, on porte horizontalement une longueur $nn' = ff'$ en appelant f' l'intersection de P′ et de l'horizontale de M.

— On mène $n'n''$ parallèle à Δ' jusqu'au point n'' d'intersection avec Oz.

— Au-dessous de M, on porte verticalement une longueur $Mk' = fk$ en appelant k l'intersection de la parabole P_r et de l'horizontale de M.

— La normale MN en M est parallèle à la droite $k'n''$.

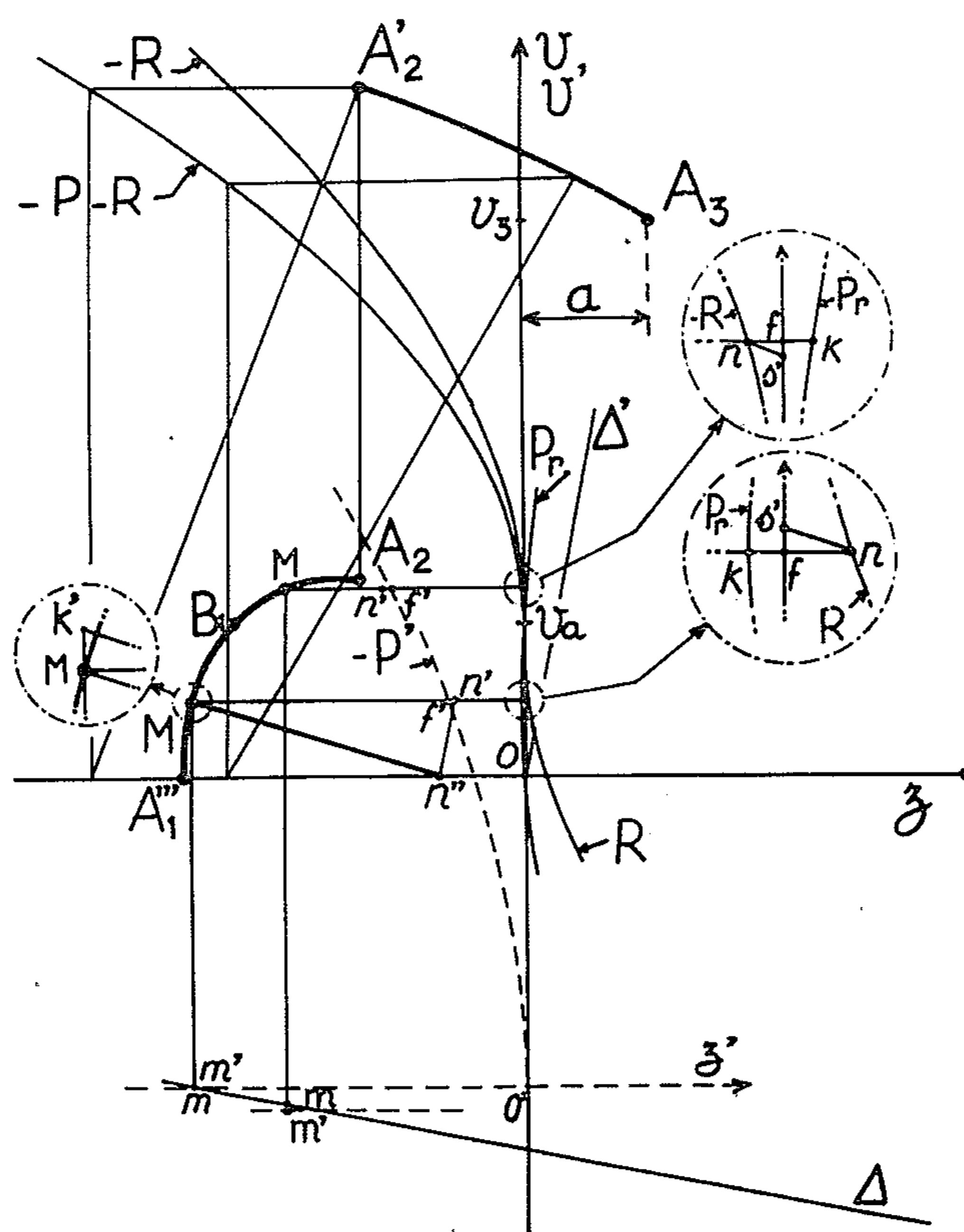


Fig. 3.

La construction de la courbe (z, v) s'effectue de proche en proche jusqu'au point A''_1, pour lequel $m'M = 0$, l'axe $O'z'$ passant alors par A''_1, en ce point w est nul et change de signe. Le terme p change de signe dans l'équation des forces vives de telle sorte que la parabole — P′ se substitue à P′ dans la construction des normales, la longueur $ff' = nn' = p$ étant portée maintenant à gauche de n.

Entre $A'''_1\,(z'''_1, 0)$ et B_1, d'ordonnée v_a, la longueur $mk' = fk$ doit être portée au-dessus de M (*fig.* 3).

Au-dessus de B_1, r change de signe, $v - v_a$ étant positif, les équations deviennent

$$\left[v + \frac{r_0}{h_0} v (v - v_a)\right] \frac{dv}{dz} + \frac{v}{2 h_0} + z + p + r = 0,$$

$$p = p_0 w^2 = p_0 \left[v - v_a + 1 + \frac{z}{2 h_0} + \frac{r}{2 h_0} + \frac{p_0 (1 - v_a)^2 + r_0 v_a^2}{2 h_0}\right]^2, \qquad r = r_0 (v - v_a)^2.$$

Le point n est maintenant sur la parabole $-$ R, $mm' = fs'$ est porté au-dessous de m et $p = ff'$ est donné par la parabole $-$ P'.

Fig. 4.

Le point $A_2(z_2, v_2)$ correspondant au maximum de w,

$$\frac{dw}{dz} = \frac{dv}{dz}\left[1 - \frac{r_0 v_a}{h_0} + \frac{r_0 v}{h_0}\right] + \frac{1}{2 h_0} = 0$$

est déterminé par la tangence de la courbe (z, v) et de l'une des paraboles de la famille

$$z + \lambda = - r_0 v^2 - 2 (h_0 - r_0 v_a) v.$$

3. A l'instant t_2 correspondant à A_2, on ferme l'orifice et le point de fonctionnement saute en $A'_2(z'_2 = z_2, v'_2)$ tel que

$$w'_2 = w_2, \qquad v'_2 = v_2 + 1 + \frac{z_2}{2 h_0} + \frac{r_2}{2 h_0} + \frac{p_0(1 - v_a)^2 + r_0 v_a^2}{2 h_0}.$$

La fin de la construction (*fig.* 4) s'effectue par les méthodes classiques qui donnent le point $A_3(a, v_3)$ définissant le débit déversant initial

$$v_3 Q_0 = Q_3 + Q_a = f W_3 + Q_a.$$

4. Ce débit étant connu, la durée de déversement θ et le volume total déversé Ω_d se calculent au moyen des formules que nous avons déjà établies [1].

5. Comme nous l'avons mis en évidence [2], les manœuvres les plus dangereuses ne correspondent pas en toute rigueur au maximum de $|W|$ du fait de l'étranglement, mais elles s'en éloignent assez peu pour que l'approximation obtenue soit suffisante.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

[1] *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3021 et 250, 1960, p. 1395.

[2] *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 932.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Institut de Mécanique des Fluides, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Étude du départ d'un obstacle dans un fluide au repos.* Note (*) de M. **Max Bausset**, présentée par M. Henri Villat.

Un obstacle placé dans un gaz parfait est mis en mouvement de translation rectiligne. Une onde de choc se forme instantanément. On détermine par leurs développements au voisinage de $t = 0$ la position de l'onde de choc par rapport à l'obstacle avec une approximation du quatrième ordre et les courbures moyenne et totale de la surface du choc avec une approximation du second ordre.

1. M. Cabannes [1] a déterminé la vitesse et l'accélération de l'onde de choc dans le cas des écoulements plans et de révolution. On a étendu ce problème au quatrième ordre et aux écoulements à trois dimensions.

On désigne par p, ρ, u, v, w, la pression, la masse spécifique et les composantes de la vitesse $\vec{V}$ au point $\vec{r}(x, y, z)$ à l'instant t. On appelle γ la constante adiabatique et l'on pose : $\bar{c}^2 = \gamma p_0/\rho_0$. p_0 et ρ_0 désignant les valeurs au repos de la pression et de la masse spécifique, on pose : $\mu^2 = (\gamma - 1)/(\gamma + 1)$ et on utilise les grandeurs $P = p/p_0$ et $R = \rho_0/\rho$. $\mathcal{R}_1$ et $\mathcal{R}_2$ étant les rayons de courbure en un point de l'obstacle, on pose

$$\omega = \frac{1}{\mathcal{R}_1} + \frac{1}{\mathcal{R}_2} \qquad \text{et} \qquad \pi = \frac{1}{\mathcal{R}_1 \mathcal{R}_2}.$$

Au point correspondant de la surface du choc, on désignera par

$$\Omega(t) = \frac{1}{R_1(t)} + \frac{1}{R_2(t)} \qquad \text{et} \qquad \Pi(t) = \frac{1}{R_1(t)\, R_2(t)}$$

les courbures moyenne et totale, la distance des sommets de l'obstacle et du choc sera désignée par $h(t)$.

2. Les mouvements continus de ce fluide sont régis par le système classique suivant :

$$(1) \qquad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \bar{c}^2 \frac{1 - \mu^2}{1 + \mu^2} \frac{\partial P}{\partial \vec{r}} R = 0, \\ & \frac{\partial R}{\partial \vec{r}} \vec{V} - R \operatorname{Tr}\left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{r}}\right) - \varepsilon R \frac{v}{y} = 0, \\ & \frac{\partial (PR^\gamma)}{\partial \vec{r}} \vec{V} + \frac{\partial (PR^\gamma)}{\partial t} = 0. \end{aligned} \right.$$

Le nombre ε a la valeur 1 ou 0 suivant que l'écoulement présente ou non la symétrie de révolution autour de l'axe des x. L'obstacle a pour équation :

$$x = f(yz) + \xi(t) \qquad \text{ou} \qquad x = f(y) + \xi(t).$$

On suppose qu'à l'instant du départ on a les conditions $\xi(0) = 0$ et $\xi'(0) > 0$. L'équation de la surface du choc sera $x = F(y, z, t)$ ou $x = F(y, t)$.

Les conditions aux limites du problème, glissement du fluide sur l'obstacle et équations des chocs non stationnaires, s'écrivent :

— Sur l'obstacle :

$$(2) \qquad \vec{V}.\vec{N}_f = \xi'(t), \qquad \text{avec} \quad \vec{N}_f = \begin{pmatrix} 1 \\ -f'_y \\ -f'_z \end{pmatrix};$$

— Sur la surface de l'onde de choc :

$$\vec{V} = (1-\mu^2)\left(\frac{F'_t}{1+F'^2_y+F'^2_z} - \frac{\bar{c}^2}{F'_t}\right)\vec{N}_F, \quad \text{avec} \quad \vec{N}_F = (1, -F'_y, -F'_z); \tag{3}$$

$$\left\{\begin{aligned} P &= \frac{F'_t}{\bar{c}^2(1+F'^2_y+F'^2_z)}(1+\mu^2) - \mu^2, \\ R &= \frac{\bar{c}^2(1+F'^2_y+F'^2_z)}{(F'_t)^2}(1-\mu^2) + \mu^2. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

A l'instant $t = 0$, l'obstacle et le choc sont confondus, d'où les équations

$$F(y, z, 0) = f(y, z), \qquad \frac{\partial^p F(y, z, 0)}{\partial y^q\, \partial z^r} = \frac{\partial^p f(y, z)}{\partial y^q\, \partial z^r}. \tag{5}$$

En éliminant $\vec{V}$ entre les équations (2) et (3), on en déduit la valeur du nombre de Mach normal à l'instant $t = 0$:

$$M = \frac{F'_t(y, z, 0)}{\bar{c}\sqrt{1+F'^2_y+F'^2_z}} = \frac{\xi'(0)}{2(1-\mu^2)\bar{c}\sqrt{1+f'^2_y+f'^2_z}} + \sqrt{\left(\frac{\xi'(0)}{2(1-\mu^2)\bar{c}\sqrt{1+f'^2_y+f'^2_z}}\right)^2 + 1}. \tag{6}$$

Des combinaisons des équations précédentes déterminent en particulier le système suivant :

$$\left\{\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{X}}; \frac{\partial A}{\partial \vec{X}}\right)\cdot\begin{pmatrix} A'_x \\ 1 \end{pmatrix} &= \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y\, \partial \vec{X}}; \frac{\partial^2 f}{\partial z\, \partial \vec{X}}; \frac{\partial^2 f}{\partial t\, \partial \vec{X}}\right)\cdot\begin{pmatrix} v \\ w \\ 1 \end{pmatrix}, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \vec{X}}; \frac{\partial A}{\partial \vec{X}}\right)\cdot\begin{pmatrix} A'_x \\ 1 \end{pmatrix} &= (1-\mu^2)\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \vec{X}}; \frac{\partial^2 F}{\partial y\, \partial \vec{X}}; \frac{\partial^2 F}{\partial z\, \partial \vec{X}}\right)\cdot\begin{pmatrix} \vec{N}_F.\vec{N}_f \\ \Pi f'_y \\ \Pi f'_z \end{pmatrix}, \end{aligned}\right. \tag{7}$$

où la première équation est considérée sur l'obstacle et la seconde sur le choc. On a posé

$$\vec{X} = (t, y, z), \qquad A'_x = u'_x - v'_x f'_y - w'_x f'_z,$$

$$\Pi = \frac{F'_t}{1+F'^2_y+F'^2_z} - \frac{\bar{c}^2}{F'_t}; \qquad \frac{\partial A}{\partial \vec{X}} = \vec{N}\cdot\frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{X}} \quad \text{pour } \vec{N}_F \text{ et } \vec{N}_f.$$

Si l'on utilise les équations du mouvement, ce système et les systèmes dérivés qui en résultent déterminent, en vertu des équations (5), toutes les dérivées de la fonction $F(y, z, t)$ à l'instant $t = 0$ en fonction de μ^2, de la forme de l'obstacle, de M et des dérivées initiales de $\xi(t)$. Suivant le choix de ε on obtiendra les valeurs relatives aux écoulements à trois dimensions (et en particulier aux écoulements plans) ainsi que ceux relatifs aux écoulements de révolution.

3. Par suite, on peut calculer les courbures $\Omega(t)$ et $\Pi(t)$ en un point quelconque de la surface du choc par leur développement au deuxième

ordre. En particulier, si l'on se place au sommet de l'obstacle et si M_0 désigne la valeur de M au point correspondant sur le choc, on obtient pour les courbures au sommet :

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned} \Omega(t) &= \omega - \frac{2M_0}{M_0^2+1}\bar{c}t(\omega^2-2\pi) + A\xi''(0)(\omega^2-2\pi)t^2 \\ &\quad + B\omega(\omega^2-2\pi)(\bar{c}t)^2 + \frac{2M_0^2}{M_0^2+1}\omega(\omega^2-3\pi)(\bar{c}t)^2 + O(t^3), \\ \Pi(t) &= \pi - \frac{2M_0}{M_0^2+1}\bar{c}t\pi\omega + A\xi''(0)\pi\omega t^2 + B\pi\omega^2(\bar{c}t)^2 \\ &\quad + \frac{4M_0^2}{(M_0^2+1)^2}\pi^2(\bar{c}t)^2 + \frac{2M_0^2}{M_0^2+1}\pi(\omega^2-2\pi)(\bar{c}t)^2 + O(t^3) \end{aligned}\right.$$

pour les écoulements dans l'espace et

$$(9)\quad \frac{\mathcal{R}}{R(t)} = 1 - \frac{2M_0}{M_0^2+1}\bar{c}t\frac{1}{\mathcal{R}} + 2B\frac{1}{\mathcal{R}^2}(\bar{c}t)^2 + \frac{2M_0^2}{M_0^2+1}\frac{1}{\mathcal{R}^2}(\bar{c}t)^2 + O(t^3)$$

pour les écoulements de révolution. Les nombres A et B ont pour expression

$$A(M_0\mu^2) = \frac{M_0^2(4M_0^4 - M_0^2 + 1)}{(1-\mu^2)(M_0^2+1)[(3\mu^2+1)M_0^4 - (2\mu^2-3)M_0^2 - \mu^2]},$$

$$B(M_0\mu^2) = \frac{[(1-\mu^2)M_0^2 - \mu^2](M_0^2-1)[M_0^4(1-\mu^2) + 2\mu^2M_0^2 + 1 - \mu^2]}{(M_0^2+1)[(3\mu^2+1)M_0^4 - (2\mu^2-3)M_0^2 - \mu^2]}.$$

4. De même, la distance des sommets du choc et de l'obstacle est déterminée au quatrième ordre. Dans l'hypothèse simplificatrice où le mouvement de l'obstacle est réduit à une translation uniforme, on obtient

$$(10)\quad h(t) = -t\xi'(0) + \bar{c}tM_0 - C\omega(\bar{c}t)^2 + D\omega^2(\bar{c}t)^3 - E\omega^3(\bar{c}t)^4 + O(t^5)$$

pour les écoulements à trois dimensions et la valeur :

$$(11)\quad h(t) = -t\xi'(0) + \bar{c}tM_0 - 2C\frac{1}{\mathcal{R}}(\bar{c}t)^2 + 4D\frac{1}{\mathcal{R}^2}(\bar{c}t)^3 - 8E\frac{1}{\mathcal{R}^3}(\bar{c}t)^4 + O(t^5)$$

pour les écoulements de révolution. Les nombres C, D et E ont pour expression :

$$(12)\quad \left\{\begin{aligned} C(M_0\mu^2) &= \frac{(\mu^2M_0^2+1-\mu^2)[(1+\mu^2)M_0^2-\mu^2](M_0^2-1)}{2[(3\mu^2+1)M_0^4-(2\mu^2-3)M_0^2-\mu^2]}, \\ D(M_0\mu^2) &= \frac{\left\{\begin{aligned}&[M_0^4+(2\mu^2+1)M_0^2+2(1-\mu^2)] \\ &\quad\times(\mu^2M_0^2+1-\mu^2)[(1+\mu^2)M_0^2-\mu^2]^2(M_0^2-1)^2\end{aligned}\right\}}{6M_0(M_0^2+1)[(3\mu^2+1)M_0^4-(2\mu^2-3)M_0^2-\mu^2]^2}, \\ E(M_0\mu^2) &= \frac{\left\{\begin{aligned}&[M_0^8+(-6\mu^4+8\mu^2+2)M_0^6+(18\mu^4-12\mu^2+9)M_0^4 \\ &\qquad+(-18\mu^4+16\mu^2+2)M_0^2+6(1-\mu^2)^2] \\ &\quad\times(\mu^2M_0^2+1-\mu^2)[(1+\mu^2)M_0^2-\mu^2]^3(M_0^2-1)^3\end{aligned}\right\}}{24M_0^2(M_0^2+1)^2[(3\mu^2+1)M_0^4-(2\mu^2-3)M_0^2-\mu^2]^3}. \end{aligned}\right.$$

4. Enfin, la surface du choc a été déterminée au quatrième ordre par son développement en t. Les termes des premiers et deuxièmes ordres sont

déterminés par les relations suivantes suivant la nature de l'écoulement considéré :

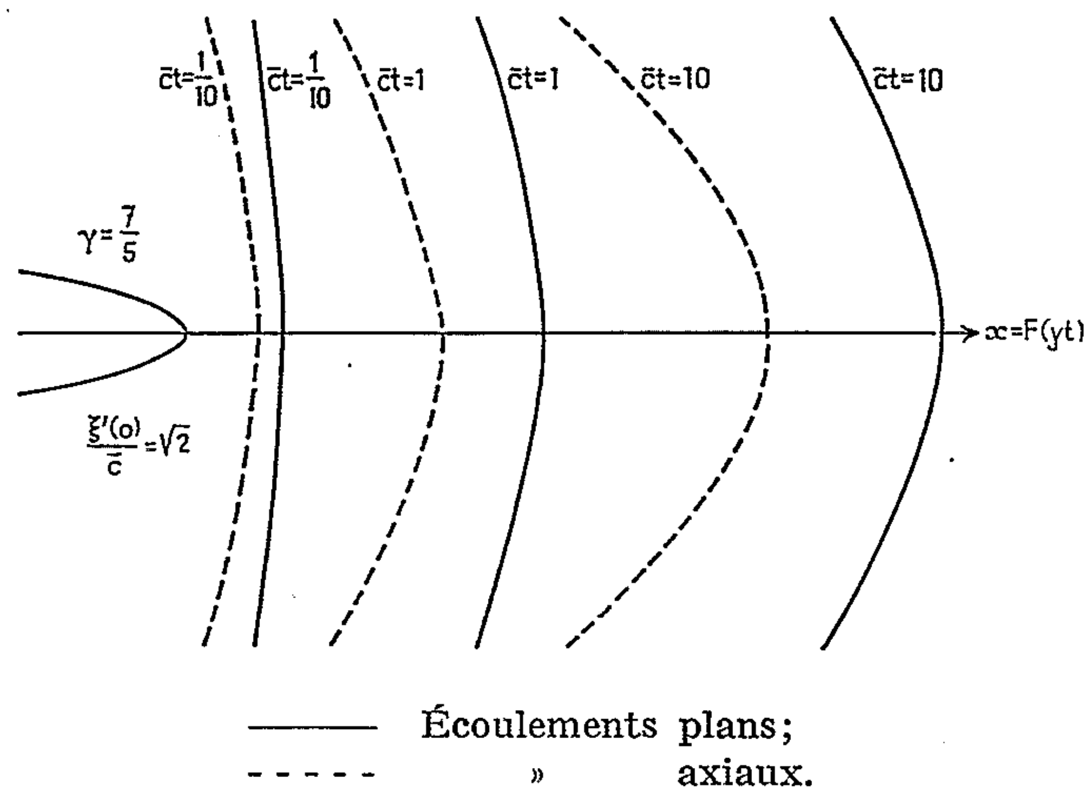
$$(13)\quad x=\mathrm{F}(y,z,t)=f(y,z)+\bar{c}t\mathrm{M}+\frac{t^2\xi''(0)}{2(1-\mu^2)}\,\frac{\mathrm{M}^2(\mathrm{M}^2-1)}{(3\mu^2+1)\mathrm{M}^4-(2\mu^2-3)\mathrm{M}^2-\mu^2}$$
$$-(\bar{c}t)^2\mathrm{C}\,\frac{2(f'^2_y f''_{y^2}+f'^2_z f''_{z^2}+2f'_y f'_z f''_{zy})-(1+f'^2_y+f'^2_z)(f''_{y^2}+f''_{z^2})}{1+f'^2_y+f'^2_z}$$
$$+(\bar{c}t)^2\mathrm{F}\,\frac{f'^2_y f''_{y^2}+f'^2_z f''_{z^2}+2f'_y f'_z f''_{zy}}{1+f'^2_y+f'^2_z};$$

$$(14)\quad x=\mathrm{F}(y,t)=f(y)+\bar{c}t\mathrm{M}+\frac{t^2\xi''(0)}{2(1-\mu^2)}\,\frac{\mathrm{M}^2(\mathrm{M}^2-1)}{(3\mu^2+1)\mathrm{M}^4-(2\mu^2-3)\mathrm{M}^2-\mu^2}$$
$$+(\bar{c}t)^2\mathrm{F}\,\frac{f'^2 f''}{1+f'^2}+\frac{(\bar{c}t)^2}{y}\mathrm{C}\,\frac{f'(1+f'^2)+yf''(1-f'^2)}{1+f'^2}.$$

Dans ces développements, C est la valeur $\mathrm{C}(\mathrm{M}\mu^2)$ définie par les relations (12) dans laquelle M_0 a été remplacé par M. On a aussi posé le nouveau coefficient suivant :

$$\mathrm{F}(\mathrm{M}\mu^2)=\frac{\left\{\begin{array}{l}(\mu^4-\mu^2)\mathrm{M}^8+(-2\mu^4+3\mu^2+1)\mathrm{M}^6\\ \quad+(3\mu^4+2\mu^2-1)\mathrm{M}^4+(-2\mu^4+\mu^2-1)\mathrm{M}^2-(1-\mu^2)^2\end{array}\right\}}{2(\mathrm{M}^2+1)\left[(3\mu^2+1)\mathrm{M}^4-(2\mu^2-3)\mathrm{M}^2-\mu^2\right]}.$$

La figure suivante relative à un obstacle parabolique, permet de comparer les courbes de chocs en écoulement plan et en écoulement de



——— Écoulements plans;
- - - - - » axiaux.

révolution pour différentes valeurs du temps voisines de l'instant initial. Pour une même valeur de t, le choc en écoulement de révolution est situé plus près de l'obstacle que le choc en écoulement plan et sa courbure est plus importante.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) *La Recherche Aéronautique*, 36, 1953, p. 7-12.

(*rue Bausset-Siblas, Toulon, Var.*)

AÉROTHERMIQUE. — *Expression approchée du profil des vitesses et des concentrations dans une couche limite laminaire.* Note (*) de M. **Gérard Lassau**, présentée par M. Henri Villat.

L'étude du profil des concentrations dans une couche limite laminaire figée avec réaction chimique catalytique à la paroi ([1]), nous a permis de trouver une méthode de calcul générale de la couche limite. Nous l'appliquons, en particulier, à la recherche du profil des vitesses parce que des calculs numériques nombreux ont conduit à une connaissance exacte de ce profil et que la validité de la méthode est ainsi commodément établie.

1. Considérons une couche limite laminaire incompressible se développant sur un obstacle bidimensionnel. Avec les variables sans dimensions :

$$x^* = \frac{x u_\infty}{\nu}, \qquad y^* = \frac{y u_\infty}{\nu}, \qquad u^* = \frac{u}{u_\infty}, \qquad v^* = \frac{v}{u_\infty}, \tag{1}$$

l'équation de la conservation de la masse et l'équation de l'impulsion longitudinale s'écrivent respectivement :

$$\frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \frac{\partial v^*}{\partial y^*} = 0, \tag{2}$$

$$u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial u^*}{\partial y^*} = u_e^* \frac{du_e^*}{dx^*} + \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^{*2}}, \tag{3}$$

avec les conditions aux limites :

$$y^* \to 0, \quad u^* \text{ et } v^* \to 0; \qquad y^* \to \infty, \quad u^* \to u_e^*(x^*). \tag{4}$$

En utilisant le système de coordonnées défini par la fonction de courant réduite ψ et la variable t :

$$t = \int_0^{x^*} (2\tau_p)^{\frac{1}{2}}\, dx^*, \tag{5}$$

où $\tau_p = \partial u^*/\partial y^*$ est la contrainte pariétale sans dimensions, Lighthill ([2]) a montré qu'en première approximation le champ des vitesses est obtenu en prenant l'original de l'expression

$$\mathrm{L}(p, \psi) = \frac{2^{\frac{2}{3}}\,\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{3^{\frac{1}{6}}\,\pi}\, \psi^{\frac{1}{2}}\, p^{\frac{1}{3}}\, \xi(p)\, \mathrm{K}_{\frac{2}{3}}\left(\frac{4}{3}\psi^{\frac{3}{4}} p^{\frac{1}{2}}\right). \tag{6}$$

Dans cette expression, $\mathrm{L}(p, \psi)$ est la transformée de Carson de $\mathrm{Z}(t, \psi)$, avec

$$\mathrm{Z}(x^*, \psi) = u_e^{*2}(x^*) - u^{*2}(x^*, \psi); \tag{7}$$

$\xi(p)$ est la transformée de Carson de $\mathrm{Z}(t, 0)$;
$\mathrm{K}_{2/3}(4/3\, \psi^{3/4} p^{1/2})$ est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce.

2. Les calculs qui suivent permettent de trouver le champ des vitesses à partir de la relation (6).

L'original de $K_{2/3}(4/3\,\psi^{3/4}\,p^{1/2})$ peut être obtenu par l'expression suivante :

(8) $$2a^{\frac{1}{2}}p^{k+\frac{1}{2}}K_{2\mu}\left(2a^{\frac{1}{2}}p^{\frac{1}{2}}\right)\subset t^{-k}\exp\left(-\frac{a}{2t}\right)W_{k,\mu}\left(\frac{a}{t}\right),$$

où W est la fonction de Whittaker; compte tenu de (6) et (8), nous obtenons

(9) $$a=\left(\frac{2}{3}\right)^2\psi^{\frac{3}{2}},\qquad \mu=\frac{1}{3},\qquad k=-\frac{1}{6}.$$

Le développement de la fonction de Whittaker donne, en remplaçant $Z(t', 0)$ par $u_e^{\star 2}(t')$, et en prenant $z=a/(t-t')$:

(10) $$\boxed{Z(t,\psi)=\int_0^t \frac{d[u_e^{\star 2}(t')]}{dt'}\,\frac{\Gamma\left(\frac{2}{3},z\right)}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\,dt'.}$$

En prenant le développement limité de (10) quand ψ tend vers zéro, nous retrouvons l'expression de la contrainte à la paroi donnée dans la référence ([3]).

Nous reviendrons au plan physique $(x^\star, y^\star)$ par les relations

(11) $$x^\star=\int_0^t \frac{dt}{(2\tau_p)^{\frac{1}{2}}},\qquad y^\star=\int_0^\psi \frac{d\psi}{u^\star}.$$

3. Appliquons ces résultats au *dièdre*, pour lequel $u_e^\star=x^m$. Dans le plan (t, ψ) ([3]),

(12) $$u^\star(t)=u_m t^k,$$

où

(13) $$k=\frac{4m}{3(m+1)},\qquad u_m=\left[\frac{3^{\frac{7}{6}}}{2^{\frac{13}{6}}}\,\frac{m+1}{\sqrt{Q(m)}}\right]^{\frac{m}{m+1}},\qquad Q(m)=\frac{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\,\frac{\Gamma\left(\frac{11m+3}{3m+3}\right)}{\Gamma\left(\frac{9m+1}{3m+3}\right)}.$$

L'intégration de (10), compte tenu de (12), donne

(14) $$Z(t,\psi)=u_m^2\,z'^{\frac{2}{3}}\,\frac{1}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\,t^{2k}e^{-z'}\Gamma(2k+1)\,U\left(2k+1,\frac{5}{3},z'\right),$$

où $U(\alpha, \beta, z')$ est la fonction de Kummer de deuxième espèce et où z' est égal à a/t.

D'après ([3]),

(15) $$t^{\frac{2}{3}}=\frac{2^{\frac{13}{12}}}{3^{\frac{7}{12}}}(m+1)^{\frac{1}{2}}[Q(m)]^{\frac{1}{4}}\sqrt{u_e^\star x^\star},$$

et l'équation (11) montre que $u^\star$ ne dépend que de $\eta=y^\star\sqrt{u_e^\star/x^\star}\,h(m)$;

prenant, comme l'ont fait Falkner et Skan :

$$\psi = \sqrt{\frac{2\,u_e^\star\,x^\star}{m+1}}\,f(m,\,\eta),$$

on obtient

$$\eta = y^\star \sqrt{\frac{m+1}{2}\,\frac{u_e^\star}{x^\star}}.$$

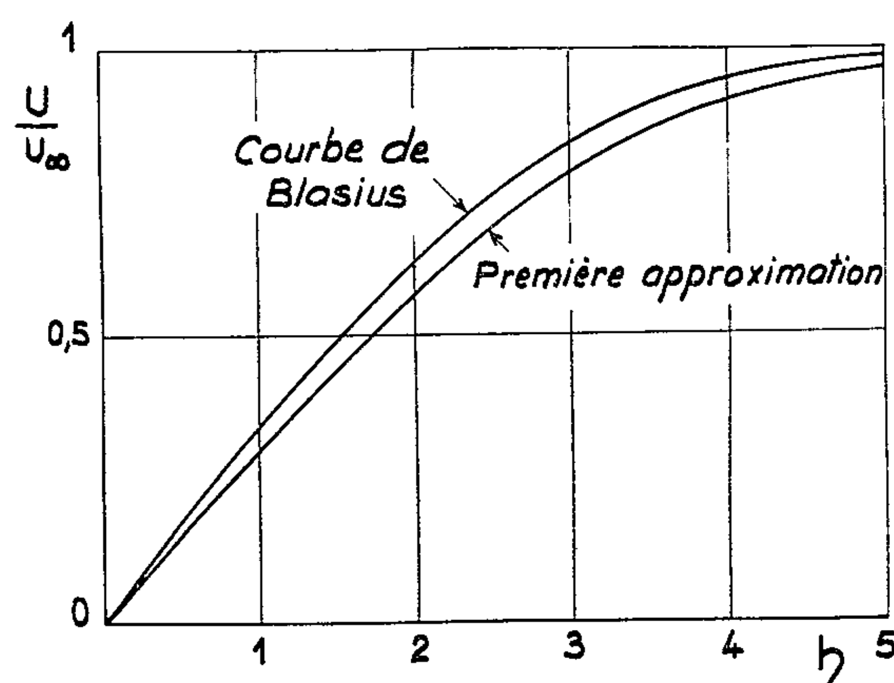
4. Appliquons le résultat à la *plaque plane* ($k = 0$). D'après l'équation (14)

$$\left(\frac{u}{u_e}\right)^2 = z'^{\frac{2}{3}}\,e^{-z'}\sum_{r=0}^{\infty}\frac{z'^r}{\Gamma\left(\frac{5}{3}+r\right)}, \tag{16}$$

et l'équation (15) donne alors

$$z' = 0{,}432\left(\frac{\psi}{\sqrt{x^\star}}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Cette première approximation entraîne une erreur de cinq pour cent par rapport aux résultats numériques de Blasius (*figure*). Si l'on prend



$z' = 0{,}464\,(\psi/\sqrt{x^\star})^{3/2}$, la tangente à la paroi se confond avec celle de Blasius; l'erreur est alors inférieure à un pour cent dans toute la couche limite.

Ces vérifications montrent la validité de l'expression (10).

5. Dans le cas des concentrations, en désignant par $\mathfrak{S}c$ le nombre de Schmidt et en posant $z_1 = \mathfrak{S}c.z$ et $\mathfrak{C} = a - 1$, un calcul semblable conduit à la formule

$$\boxed{\mathfrak{C}(t,\,\psi) = \int_0^t \frac{d[\mathfrak{C}(t',\,0)]}{dt'}\,\frac{\Gamma\left(\frac{1}{3},\,z_1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}\,dt'.} \tag{17}$$

Dans le cas d'une réaction chimique du premier ordre ([1]), la concentration pariétale, si nous introduisons le nombre de Damköhler $\mathcal{D}a$, s'exprime sous la forme

$$(18) \qquad a(t, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(3{,}32\, \mathcal{D}a . \mathcal{S}c^{\frac{2}{3}}\right)^{n} t^{\frac{2n}{3}} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{K}(n)\, t^{\frac{2n}{3}}.$$

Les équations (17) et (18) donnent, avec $z'_1 = \mathcal{S}c . z'$,

$$(19) \qquad \mathfrak{C}(t, \psi) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} z_1'^{\frac{1}{3}} e^{-z'_1} \sum_{n=1}^{\infty} \mathrm{K}(n)\, t^{\frac{2n}{3}}\, \Gamma\left(1 + \frac{2n}{3}\right) \mathrm{U}\left(1 + \frac{2n}{3}, \frac{4}{3}, z'_1\right).$$

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) G. Lassau et B. Le Fur, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4424.

([2]) M. J. Lighthill, *Proc. Roy. Soc. London*, série A, 202, 1950, p. 359-377.

([3]) B. Le Fur, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, 383, 1962.

(*Laboratoire d'Aérothermique du C.N.R.S.,*
4 ter, route des Gardes, Meudon, Seine-et-Oise.)

HYDRAULIQUE. — *Étude simplifiée de l'évolution d'une intumescence à front raide.* Note (*) de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

L'utilisation conjointe du procédé du paramètre de perturbation et des méthodes variationnelles permet d'obtenir très simplement des renseignements sur l'influence de la pente longitudinale d'un canal et de la perte de charge sur l'évolution d'une intumescence à front raide. La méthode proposée est applicable seulement à des écoulements courts.

Nous ne nous intéresserons à l'écoulement que dans la zone atteinte par le front de l'intumescence.

Derrière le front d'onde, il n'y a plus de discontinuité d'ordre zéro et les équations de Saint-Venant décrivent convenablement l'écoulement transitoire.

Nous supposerons que les caractéristiques de cet écoulement sont la superposition de l'écoulement fondamental $H_0(x)$, $V_0(x)$ indépendant du temps et d'une perturbation $H'_1(x, t)$ et $V'_1(x, t)$ due à la pente du fond et aux frottements.

Nous considérerons comme élément fondamental l'écoulement transitoire dû à la même variation de débit ΔQ que celle provoquant l'onde de choc dans la section extrême du canal. La surélévation de l'onde à front raide peut être déterminée à l'aide des formules du ressaut par des méthodes analytiques itératives ou des procédés graphiques faisant appel à des abaques concernant le résultat fermeture brusque.

L'hypothèse de la constance de ΔQ longitudinalement conduit à une onde permanente qui après le phénomène de choc initial ne donne lieu à aucun phénomène de remplissage ou de vidange. En une section d'abscisse donnée après passage du front le tirant d'eau H_0 est constant. Il ne dépendrait que du tirant d'eau initial H(o).

En effet deux voies de solution peuvent être envisagées suivant qu'on fait intervenir les conditions initiales dans la détermination de la surélévation fondamentale ou dans l'approximation du premier ordre.

1° La première manière paraîtrait à première vue plus physique et plus satisfaisante lorsque la variation de hauteur d'eau initiale en régime permanent réagit assez fortement sur la surélévation de l'onde à front raide car l'approximation se superpose au régime afférent au fondamental et non à l'écoulement initial.

2° La deuxième façon d'envisager le problème est plus proche de la méthode classique du paramètre de perturbation. L'influence des termes complémentaires pente et frottement est rattachée à la détermination de la première approximation. Pour évaluer le fondamental tout se passe

comme si le tirant d'eau initial était constant et égal à la hauteur en régime permanent dans la section de manœuvre.

Dans ce qui suit nous appliquerons cette méthode qui entraîne des calculs plus simples que la précédente.

Soit i_0 une valeur de référence ayant même ordre de grandeur que la pente longitudinale i (si elle existe) ou le gradient maximal de la ligne d'énergie.

Nous supposerons que les grandeurs caractéristiques de l'écoulement transitoire peuvent être évaluées par les séries de fonctions suivantes :

$$\text{(1)} \qquad H = H_0(x, t) + i_0 H_1(x, t) + i_0^2 H_2(x, t) + \ldots,$$

$$\text{(2)} \qquad V = V_0(x, t) + i_0 V_1(x, t) + i_0^2 V_2(x, t) + \ldots,$$

$$\text{(3)} \qquad Q = Q_0(x, t) + i_0 Q_1(x, t) + i_0^2 Q_2(x, t) + \ldots.$$

Si nous choisissons H et V comme fonctions inconnues principales il vient

$$\text{(4)} \qquad Q = SV + i_0(S_1 V_0 + B_0 V_1) + i_0^2(V_0 S_2 + V_2 S_0 + V_1 S_1) + \ldots.$$

Pour un canal à profil trapézoïdal, la section mouillée a pour expression

$$\text{(5)} \qquad S = H(B_{00} + mH) = B_{00} H_0 + m H_0^2 + i_0(B_{00} + 2mH_0) H_1 + i_0^2[(B_{00} + 2mH_0) H_2 + m H_1^2] + \ldots$$

De même en choisissant la formule de Chezy pour évaluer les pertes d'énergie, on obtient

$$\text{(6)} \qquad J = \frac{1}{C^2 \mathcal{R}_0}\Bigg[V_0^2 + i_0\left\{2V_0V_1 - V_0^2 \frac{H_1}{\mathcal{R}_0}\left(\frac{d\mathcal{R}}{dH}\right)_0\right\} - i_0^2\left\{V_0^2\left(\frac{H_0}{\mathcal{R}_0}\left(\frac{d\mathcal{R}}{dH}\right)_0 + \frac{H^2}{\mathcal{R}_0}\left(\frac{d^2\mathcal{R}}{dH^2}\right)_0 - \frac{H_1^2}{\mathcal{R}_0^2}\left(\frac{d\mathcal{R}}{dH}\right)_0^2\right) + 2V_0V_1\frac{H_0}{\mathcal{R}_0}\left(\frac{d\mathcal{R}}{dH_0}\right) - (2V_0V_2 + V_1^2)\right\}\Bigg],$$

$\mathcal{R}$ est le rayon hydraulique.

L'introduction des expressions ci-dessus dans les équations de Barré de Saint-Venant décrivant le comportement hydraulique en corps d'onde conduit au système d'équations suivant, dans le cas d'une onde positive d'aval (l'abcisse x est comptée de l'aval vers l'amont) :

a. pour l'équation de continuité :

$$\text{(7)} \qquad \frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{\partial Q_0}{\partial x},$$

$$\text{(8)} \qquad B_0 \frac{\partial H_1}{\partial t} = S_0 \frac{\partial V_1}{\partial x} + B_0 V_0 \frac{\partial H_1}{\partial x},$$

$$\text{(9)} \qquad B_0 \frac{\partial H_2}{\partial t} + m \frac{\partial H_1^2}{\partial t} = S_0 \frac{\partial V_2}{\partial x} + B_0 V_0 \frac{\partial H^2}{\partial x} + m V_0 \frac{\partial H_1^2}{\partial x} + B_0 \frac{\partial V_1}{\partial x} H_1;$$

b. pour l'équation dynamique :

(10) $$\frac{\partial V_0}{\partial t} + V_0 \frac{\partial V_0}{\partial x} = g \frac{\partial H_0}{\partial x},$$

(11) $$\frac{\partial V_1}{\partial t} + V_1 \frac{\partial V_0}{\partial x} + V_0 \frac{\partial V_1}{\partial x} = g \frac{\partial H_1}{\partial x} + g \frac{i - J_0}{i_0},$$

(12) $$\frac{\partial V_2}{\partial t} + V_0 \frac{\partial V_2}{\partial x} + V_1 \frac{\partial V_1}{\partial x} + V_2 \frac{\partial V_0}{\partial x} = g \frac{\partial H_2}{\partial x} - g \frac{J_1}{i_0}.$$

Comme par hypothèse H_0 et V_0 sont constants les équations (7) et (10) sont vérifiées et quelques simplifications apparaissent dans les autres équations.

Dans cette Note, nous ne nous intéressons qu'à la première approximation V_1, H_1 solution du système :

$$\frac{\partial H_1}{\partial t} = V_0 \frac{\partial H_1}{\partial x} + \frac{S_0}{B_0} \frac{\partial V_1}{\partial x},$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial t} + V_0 \frac{\partial V_1}{\partial x} = g \frac{\partial H_1}{\partial x} + g \frac{i - J_0}{i_0},$$

auquel sont associées les conditions aux limites

$$H_1(x, 0) = -\frac{i - J(0)}{i_0} x = -Kx,$$

$$V_1(0, t) = 0.$$

Dans une résolution approchée de ce système nous supposerons que la ligne d'eau derrière le front d'onde est horizontale et nous assurerons la vérification globale du bilan des volumes pour la portion L de canal franchie par l'onde.

La solution sera donc de la forme

$$H_1(x, t) = \alpha(t)\, x + \beta(t),$$

$$V_1(x, t) = \gamma(t)\, \frac{x}{L(t)}.$$

La conservation globale des volumes impose

$$\left[\alpha + K \frac{B(0, 0)}{B_0}\right] L + 2\beta = 0.$$

Après le changement de variable $x' = x/L$, les coefficients $\alpha(t)$ et $\gamma(t)$ seront déterminés en écrivant que les équations transformées des équations (8′) et (11′) sont vérifiées en moyenne sur l'intervalle [0, 1] de variation de l'abscisse réduite x' :

$$\int_0^1 \left[B_0 \frac{\partial H_1}{\partial t} - \frac{B x'}{L} \frac{dL}{dt} \frac{\partial H_1}{\partial x'} - \frac{S_0}{L} \frac{\partial V_1}{\partial x'} - \frac{B_0 V_0}{L} \frac{\partial H_1}{\partial x} \right] dx' = 0,$$

$$\int_0^1 \left[\frac{\partial V_1}{\partial t} - \frac{x'}{L} \frac{dL}{dt} \frac{\partial V_1}{\partial x'} - V_0 \frac{\partial V_1}{\partial x} - g \frac{\partial H_1}{\partial x} - g \frac{i - J_0}{L_0} \right] dx' = 0.$$

Supposons encore en première approximation que la célérité absolue du front $a = d\mathrm{L}/dt$ est constante.

Soit c la célérité des ondes superficielles correspondant au tirant d'eau H_0.

Tous calculs faits, on obtient dans le cas d'une coupure partielle brusque à l'aval

$$i_0\gamma = \frac{2gt}{1+\frac{2\mathrm{V}_0}{a}} \; \frac{i\left(2\frac{\mathrm{V}_0}{a}+1-\frac{\mathrm{B}(0,0)}{\mathrm{B}_0}\right)+j(0)\frac{\mathrm{B}(0,0)}{\mathrm{B}_0}-\mathrm{J}_0\left(1+\frac{2\mathrm{V}_0}{a}\right)}{\frac{4c^2}{a(a+2\mathrm{V}_0)}+\frac{2\mathrm{V}_0}{a}}$$

et

$$i_0\alpha = \frac{\mathrm{J}_0}{1+\frac{\mathrm{V}_0}{c}\left(\frac{\mathrm{V}_0}{c}+\frac{a}{2c}\right)} + \frac{\mathrm{J}(0)\frac{\mathrm{B}(0,0)}{\mathrm{B}_0}}{1+2\frac{\mathrm{V}_0}{a}} \; \frac{\frac{\mathrm{V}_0}{c}\left(\frac{\mathrm{V}_0}{c}+\frac{a}{2c}\right)}{1+\frac{\mathrm{V}_0}{c}\left(\frac{\mathrm{V}_0}{c}+\frac{a}{2c}\right)}$$
$$- i\left[\frac{\frac{\mathrm{B}(0,0)}{\mathrm{B}_0}}{1+\frac{2\mathrm{V}_0}{a}} + \frac{2\frac{\mathrm{V}_0}{a}+1-\frac{\mathrm{B}(0,0)}{\mathrm{B}_0}}{\left(1+\frac{2\mathrm{V}_0}{a}\right)\left[1+\frac{\mathrm{V}_0}{c}\left(\frac{\mathrm{V}_0}{c}+\frac{a}{2c}\right)\right]}\right].$$

Dans le cas d'une coupure brusque et totale de débit on obtient le résulat très simple.

$$\mathrm{V} \simeq \frac{ax}{2\mathrm{H}_0}\left[i\left(1-\frac{\mathrm{B}(0,0)}{\mathrm{B}_0}\right)+\mathrm{J}(0)\frac{\mathrm{B}(0,0)}{\mathrm{B}_0}\right],$$
$$\mathrm{H} \simeq \mathrm{H}_0 - ix + \frac{\mathrm{L}}{2}\left[\frac{\mathrm{B}(0,0)}{\mathrm{B}_0}\mathrm{J}(0)+i\left(1-\frac{\mathrm{B}(0,0)}{\mathrm{B}_0}\right)\right].$$

Ce résultat justifie l'application naïve et intuitive de l'équation de continuité pour déterminer l'intumescence fondée sur l'hypothèse de la surface libre horizontale derrière le front.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur le spectre infrarouge de quelques étoiles à raies métalliques.* Note (*) de Mme **Françoise Praderie**, présentée par M. André Lallemand.

L'étude par spectrophotométrie photographique du spectre infrarouge proche d'étoiles à raies métalliques conduit à déterminer l'abondance de l'oxygène, de l'azote et du magnésium dans ces étoiles.

1. L'oxygène est le seul élément léger qui ait donné lieu à une détermination d'abondance dans les étoiles à raies métalliques (ou étoiles Am); pour l'étoile 16 *Ori*, Conti [1] donne $N(O)_{16\,Ori}/N(O)_{45\,Tau} = 0{,}87$. N(O) est le nombre d'atomes d'oxygène par centimètre cube. Avec la convention $\log_{10} N(H) = 12{,}0$ et en admettant $\log_{10} N(O)_{45\,Tau} = 8{,}86$ [abondance solaire selon [2]], ceci équivaut à $\log_{10} N(O)_{16\,Ori} = 8{,}80$.

Sargent et Searle [3] ont établi que les raies infrarouges de l'oxygène neutre sont normales dans les étoiles Am pour leur couleur B-V; d'après un calcul grossier, ils estiment que l'oxygène est déficient par un facteur 2 ou 3.

2. J'ai mesuré les largeurs équivalentes des multiplets 1 et 4 de O I, des deux raies du multiplet 8 de Mg II et de la raie λ 8 680,2 de N I pour cinq étoiles à raies métalliques.

Tableau I.

		Types spectraux.			O I 7772-75.			O I 8446.4.			N I 8680.2.			Mg II 7877.1.			Mg II 7896.4.		
						n.			*n.*			*n.*			*n.*			*n.*	
Étoile.	N° HD.	K.	H.	R. M.	W (mÅ).	D_1.	D_2.	W (mÅ).	D_1.	D_2.	W (mÅ).	D_1.	D_2.	W (mÅ).	D_1.	D_2.	W (mÅ).	D_1.	D_2.
63 *Tau*...	27749	A_1	F_0	F_5 IV	610	–	2	270	–	2	<100	–	2	95	–	2	190	–	2
88 *Tau*...	29140	A_3	A_5	A_7	670	2	1	280	2	1	110	1	1	90	2	1	150	2	1
ω *Tau*...	27045	A_2	F_0	F_5 IV	730	1	2	270	1	2	<100	1	2	110	1	2	170	1	2
τ *UMa*...	78362	A_5	F_0	F_6 II	770	–	3	360	–	3	115	–	3	160	–	3	195	–	3
ζ *Lyr A*...	173648	A_4	A_7	F_0	670	–	4	290	–	4	115	–	4	70	–	4	110	–	4
63 *Tau*...	Baschek [4]				540	1	2	250	1	2	–	–	–	90	1	2	200	1	2
88 *Tau*...	Sargent et Searle [3]				550	2	–	–	–	–	–	–	–	50	2	–	85	2	–

Pour chaque raie, on a indiqué le nombre *n* de plaques utilisées, soit à la dispersion $D_1 = 19{,}5$ Å/mm, soit à la dispersion $D_2 = 39$ Å/mm.

Dans le tableau II nous comparons certaines de nos mesures aux valeurs publiées par d'autres auteurs pour une liste d'étoiles normales. Le matériel d'observation de ces auteurs provient du spectrographe coudé du télescope de 2,54 m du Mont Wilson, le nôtre est issu du spectrographe coudé du télescope de 1,93 m de l'Observatoire de Haute Provence. A la dispersion de 19,5 Å/mm, les raies du multiplet 1 de O I sont en général séparées, tandis qu'à 39 Å/mm, on a un recouvrement instrumental.

TABLEAU II.

		9 *Aur*	β *Ari*	γ *Vir* (A + B)	γ *Gem*	α *Lyr*	β *Ari*	γ *Vir* (A + B)	γ *Gem*	α *Lyr*
Étoile		9 *Aur*	β *Ari*	γ *Vir* (A + B)	γ *Gem*	α *Lyr*	β *Ari*	γ *Vir* (A + B)	γ *Gem*	α *Lyr*
Type spectral ou référence		F_0 V.	A_5 V.	F_0 V.	A_0 IV.	A_0 V.	(3).	(3).	(3).	(5).
O I 7772-75.	W (mÅ)	650	625	490	770	670	720	470	650	630
	n	3 (D_2)	3 (D_2)	4 (D_2)	2 (D_1)	2 (D_1)	2 (D_1)	1 (D_1)	2 (D_1)	2 (D_1)
Mg II 7877.1.	W (mÅ)	75	80	30	90	65	90	90	100	60
	n	3 (D_2)	3 (D_2)	1 (D_2)	2 (D_1)	2 (D_1)	2 (D_1)	1 (D_1)	2 (D_1)	2 (D_1)
Mg II 7896.4.	W (mÅ)	110	105	60	160	95	140	75	210	130
	n	3 (D_2)	3 (D_2)	1 (D_2)	2 (D_1)	2 (D_1)	2 (D_1)	1 (D_1)	2 (D_1)	2 (D_1)

Les erreurs de mesure ne sont pas inférieures à 50 mÅ pour le triplet 1 de O I; pour les autres raies, elles sont estimées à 40 mÅ. Compte tenu des difficultés de la photométrie infrarouge, dues principalement au grain de l'émulsion (Kodak I.N. hypersensibilisée), l'accord est acceptable entre nos mesures et celles des auteurs cités.

3. Les mesures ont été interprétées pour trois de ces étoiles par la construction de courbes de croissance, à l'aide d'un modèle d'atmosphère.

— Le choix d'un modèle résulte du calcul de l'intensité des raies H_γ et H_δ (6) pour un réseau de modèles. La comparaison des profils calculés et des profils mesurés pour les ailes de ces raies montre que τ *UMa* et ω *Tau* peuvent être représentées par le même modèle que 63 *Tau*, tandis que pour ζ *Lyr A* et 88 *Tau*, on devra adopter un modèle plus chaud.

Pour les trois premières étoiles, le modèle choisi est celui de C. Van'tVeer pour 63 *Tau* (7).

— On calcule une courbe de croissance pour chacun des multiplets de O I, en tenant compte de la structure de triplets, au moyen d'une version du programme « calcul de raies » de Cayrel (pour I.B.M. 650). On calcule également une courbe de croissance pour les raies λ 7 896,4 de Mg II, et λ 8 680,2 de N I, en ajoutant, dans ce dernier cas, la contribution de l'absorption dans l'aile de la raie P_{13} au coefficient d'absorption continue.

Toutes les raies sont issues de niveaux très fortement excités. On les suppose formées en équilibre thermodynamique local, leur profondeur de formation, au sens de Minnaert, est grande ($\bar{\tau} = 0,41$ pour λ 7 772, $\bar{\tau} = 0,65$ pour λ 8 446 et λ 8 680, dans l'approximation « raie faible »). C'est pourquoi on a calculé les constantes d'élargissement des ailes de ces raies à une température moyenne correspondant à $\bar{\tau} = 2/3$. On utilise :

— dans le cas de l'élargissement radiatif, les forces d'oscillateur de Garstang (8) et Kelly (9) pour O I, de Kelly (9) pour N I, et des auteurs cités par Allen (10). On a adopté la constante γ_{rad} de Hunger (11) pour le doublet de Mg II;

— dans le cas de l'élargissement dû à l'impact des électrons, les tables de Griem (12);

— dans le cas de l'élargissement dû aux chocs avec les atomes d'hydrogène et d'hélium, la formule de Van der Waals [Aller, p. 321, (13)].

On admet, pour les raies de O I et N I, la vitesse de microturbulence égale à 7 km/s, tirée par C. Van't Veer des raies des éléments ionisés.

4. Nous acceptons l'existence d'anomalies d'abondance dans les étoiles Am. Avec le modèle choisi, chacun des deux multiplets de O I tombe sur le plateau de la courbe de croissance correspondante, plateau peu marqué, par suite de la forte constante d'amortissement de ces raies. Ceci rend critique le choix d'une vitesse de microturbulence. En effet, on ne connaît pas la variation de cette vitesse avec la profondeur et, la valeur choisie peut être trop forte pour la région où se forment les raies considérées : il en résultera alors, toutes choses égales par ailleurs, une valeur par défaut de l'abondance. La raie λ 8 680,2 de N I est faible; l'intensité de chacune des deux raies de Mg II correspond au début du plateau de la courbe de croissance.

Avec la méthode employée, les abondances incluent une erreur possible sur la valeur des forces d'oscillateur. Celles-ci sont connues à mieux qu'un facteur 2 près. Néanmoins nous admettrons que l'erreur sur les abondances est d'un facteur 1,5 à 2, par suite des incertitudes expérimentales. L'abondance de magnésium tirée du multiplet 8 est supérieure à celle qui résulte de l'analyse du doublet à 4 481 Å (l'écart est d'un facteur 3 pour 63 *Tau*), ce qui a déjà été signalé [(14), (15)]. Quant au triplet 1 de O I, Groth (16), Kohl (14) et Mihalas (15) remarquent qu'il conduit à une valeur trop forte de l'abondance d'oxygène. Selon Mihalas (15), l'introduction d'un champ des microvitesses dans l'atmosphère d'une étoile Ap suffirait à mettre en accord l'intensité théorique des raies infrarouges de O I et Mg II et leur grande intensité mesurée.

Notre calcul montre que l'effet invoqué par Mihalas est insuffisant pour Mg II; nous concluons que toutes les abondances obtenues ici sont vraisemblablement des limites supérieures (tableau III).

TABLEAU III.

Étoile.	$\log_{10}$ N (O).	$\log_{10}$ N (N).	$\log_{10}$ N (Mg).
63 *Tau*	8,44	<8,24	8,02
ω *Tau*	8,58	<8,24	7,94
τ *UMa*	8,82	8,37	8,19
Soleil	8,86	7,88	7,40

L'abondance de l'azote est donc un peu supérieure à la valeur solaire dans les trois étoiles étudiées, tandis que l'oxygène est légèrement déficient. Ce dernier résultat confirme la conclusion de Sargent et Searle (3).

La théorie de Griem (6) échoue pour le calcul des raies de Paschen, raies pour lesquelles l'approximation « dégénérescence complète » n'est plus valable (17). Dans ces conditions, il est actuellement difficile d'interpréter le triplet infrarouge de Ca II, dont les raies se trouvent dans les ailes de P_{13}, P_{15}, P_{16}.

(*) Séance du 22 novembre 1965.
(1) P. S. Conti, *Ap. J.*, Suppl., 9, 1965, p. 47.
(2) L. Goldberg, E. A. Muller et L. H. Aller, *Ap. J.*, Supplt., 5, 1960, p. 1, revu par E. A. Muller, Symposium d'Utrecht, 1964.
(3) W. L. W. Sargent et L. Searle, *Ap. J.*, 136, 1962, p. 671.
(4) B. Baschek, Communication personnelle.
(5) S. Matsushima et H. G. Groth, *Z. Ap.*, 49, 1960, p. 126.
(6) H. R. Griem, *Ap. J.*, 136, 1962, p. 422.
(7) C. Van't Veer, *Ann. Ap.*, 26, 1963, p. 289.
(8) R. H. Garstang, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 57, 1961, p. 115.
(9) P. S. Kelly, *J. Q. R. S. T.*, 4, 1964, p. 117.
(10) C. W. Allen, *Astrophysical quantities*, 2e édition, 1963.
(11) K. Hunger, *Z. Ap.*, 49, 1960, p. 129.
(12) H. R. Griem, *Plasma spectroscopy*, Mc Graw Hill, 1964.
(13) L. H. Aller, *The atmospheres of the Sun and Stars*, 2e édition, 1963.
(14) K. Kohl, *Z. Ap.*, 60, 1964, p. 115.
(15) D. Mihalas, 1965, Preprint.
(16) H. G. Groth, *Z. Ap.*, 51, 1961, p. 206.
(17) H. Van Regemorter, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3979.

(*Observatoire de Paris-Meudon,*
place Janssen, Meudon, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Un coronographe achromatique amélioré pour la spectrographie de la couronne solaire.* Note (*) de MM. **Jean Demarcq, Marcel Hugon, Jean Rösch** et **Michel Trellis** (1), présentée par M. André Lallemand.

L'un de nous a analysé, dans une Note antérieure (2) les diverses solutions techniques permettant de recueillir l'information la plus utile sur la couronne d'émission. Nous décrivons ici un appareil conçu dans cet esprit et qui, en service régulier à l'Observatoire du Pic du Midi depuis un an, s'avère particulièrement propre à des observations quantitatives.

Il s'agit d'un coronographe associé à un spectrographe dont la fente est normale au bord solaire et s'étend sur un demi-rayon à partir de ce bord. La limitation, dans le plan focal du spectrographe, à un petit intervalle encadrant la longueur d'onde choisie permet d'obtenir sur une même plaque jusqu'à 40 spectres, pour des angles de position choisis à volonté. Ce principe, analogue à celui appliqué à l'Observatoire de Kislovodsk (3) a été mis en œuvre avec un certain nombre de perfectionnements destinés à la fois à améliorer la précision des mesures d'intensité et à faciliter l'emploi rapide de l'instrument. L'*objectif principal* (O_1) est un doublet collé composé d'un flint dense C 2036 S et d'un borosilicate-crown B 1664 S de Parra-Mantois, fondus et coulés en creuset de platine. Ces verres, contrôlés en contraste de phase par la méthode décrite par B. Lyot et M. Françon [(4), (5)], se sont avérés excellents. Le polissage du borosilicate-crown, verre dur, ne présente pas de difficulté particulière. Par contre, celui du flint, verre tendre, est beaucoup plus délicat. Il serait évidemment préférable de calculer un objectif formé d'une lentille divergente de flint collée entre deux lentilles de borosilicate-crown, on éviterait ainsi non seulement la nécessité de donner au flint un poli type « coronographe », mais encore le risque de le rayer lors de son nettoyage quotidien. L'emploi le plus avantageux du paramètre supplémentaire disponible serait l'annulation de l'aberration sphérique pour deux longueurs d'onde au lieu d'une seule.

Pour l'assemblage des verres, on a employé le Stratyl A 28, résine à basse pression à base de polyester, à laquelle on ajoute un catalyseur et un accélérateur juste avant l'emploi, à la température ambiante. Les bulles sont très facilement chassées du film de colle, qui devient solide en quelques heures. Son épaisseur est de 30 à 40 μ, et la diffusion qu'il introduit est négligeable, cependant que celle des surfaces collées des lentilles est considérablement réduite.

L'objectif réalisé a un diamètre de 150 mm et une longueur focale minimale de 1518 mm pour la longueur d'onde 8 500 Å (en vue de son application à d'autres programmes). Les longueurs focales pour les

radiations 6374 et 5303 Å (raie rouge et verte de la couronne) dépassent le minimum de 3 et 10 mm respectivement. Pour la commodité de l'emploi, on a rendu l'*objectif* mobile le long de son axe, tandis que le disque d'occultation reste fixe et n'a pas à être changé en fonction de la longueur d'onde (la différence des longueurs focales a simplement pour résultat que l'image solaire en rouge est occultée jusqu'à une distance du bord solaire supérieure de 5 ″ à ce qu'elle est pour l'image en vert). La simple manœuvre d'un bouton permet de passer d'une radiation à l'autre. Bien entendu, on pourrait tout aussi bien réaliser un objectif ayant même longueur focale pour les raies rouge et verte (donc pratiquement aussi pour la raie jaune 5694 Å).

Le *disque d'occultation* n'est pas en métal, mais en verre pyrex aluminié sur la face avant, de façon à laisser apparaître une image très affaiblie (10^{-4}) de la photosphère, qui permettra de connaître la hauteur à laquelle on mesure l'intensité de la couronne. La tranche du disque est légèrement conique vers l'arrière. Pour réduire l'échauffement, le disque est presque entièrement protégé de la lumière solaire par un cône en céramique recouvert d'une feuille d'aluminium très mince. On change de disque aux dates voulues pour suivre la variation du diamètre apparent du Soleil. Il est porté, classiquement, par une tige fixée au centre de la lentille de champ (O_2).

Le *diaphragme* est fixe. Il est précédé d'un miroir plan incliné à 45° sur l'axe et percé d'une ouverture elliptique, qui recueille des rayons issus du bord de l'objectif O_1, que le diaphragme arrêterait de toutes façons et grâce auxquels on forme sur un écran diffusant une image du disque d'occultation entourée de franges colorées utilisables pour le pointage précis de l'instrument sur le disque solaire.

L'*objectif de transport* (O_3) est un doublet achromatique collé travaillant au voisinage du grandissement — 1. De la sorte, le disque d'occultation et la fente du spectrographe étant fixes, on peut, sans sortir des tolérances de mise au point, déplacer O_3 au cours de l'année de façon à maintenir constant le diamètre de l'image solaire sur la fente. Ce réglage est pratiquement indépendant de la longueur d'onde.

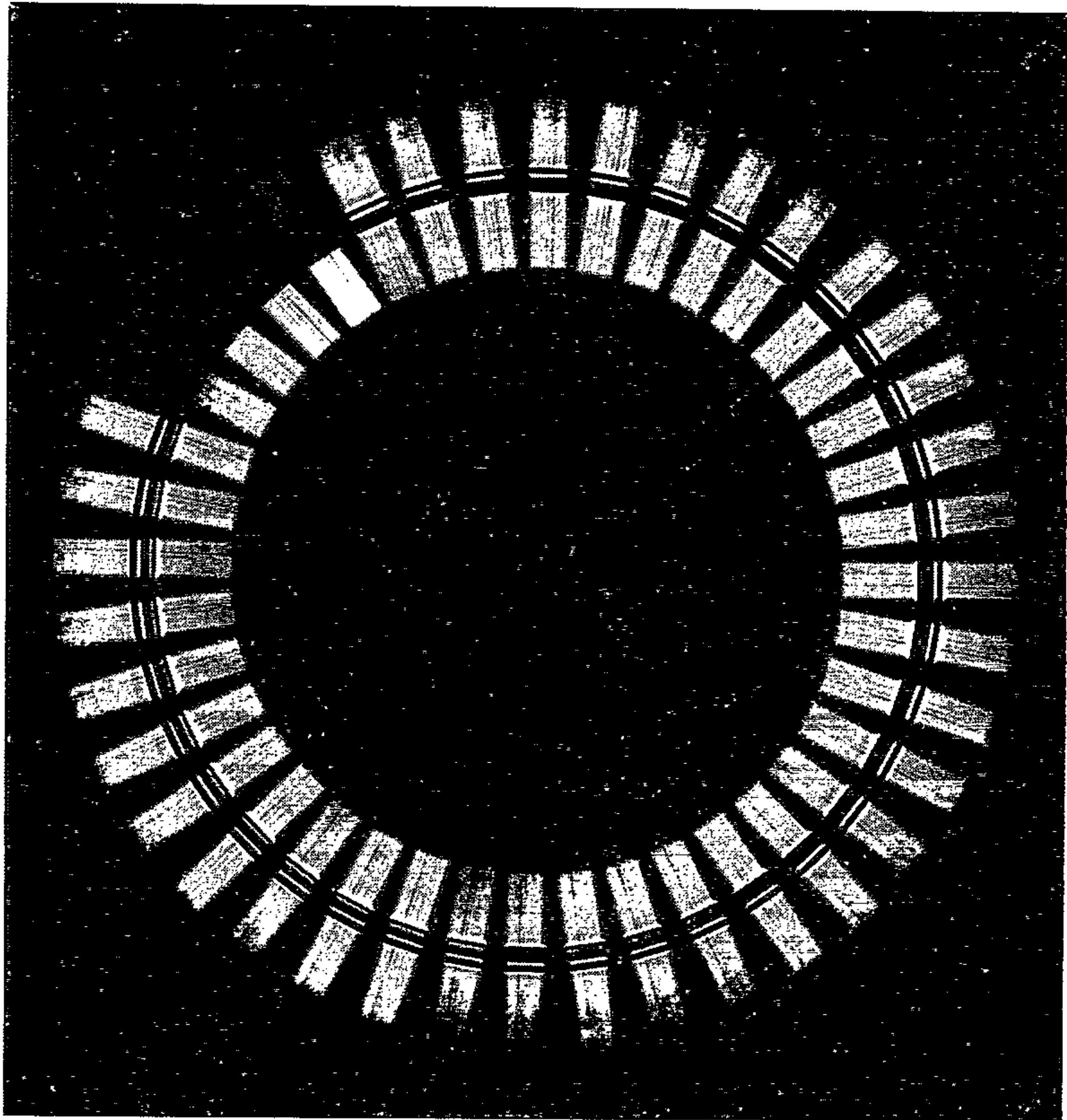
Le *spectrographe* est du type Czerny-Turner. Il comporte deux miroirs sphériques de 520 mm de longueur focale, et un réseau plan Bausch et Lomb à 600 traits/mm, incliné à 17° 27′, travaillant donc favorablement dans le deuxième ordre pour la raie 5303 Å (dispersion : 15 Å/mm). Le passage d'une longueur d'onde à une autre implique uniquement une

EXPLICATIONS DES FIGURES.

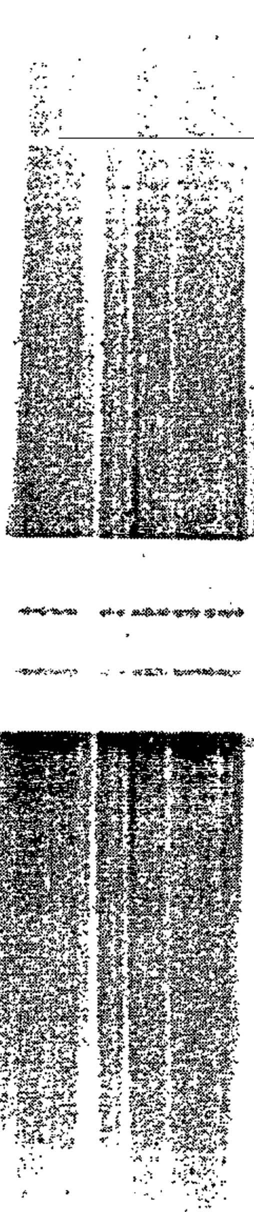
Fig. 1. — Raie 5303 Å de 5 en 5° et plages d'étalonnage (24 juillet 1965).

Fig. 2. — Raie 5303 Å sur le spectre de la lumière diffusée, dans deux angles de position opposés. Entre les spectres, les bords solaires.

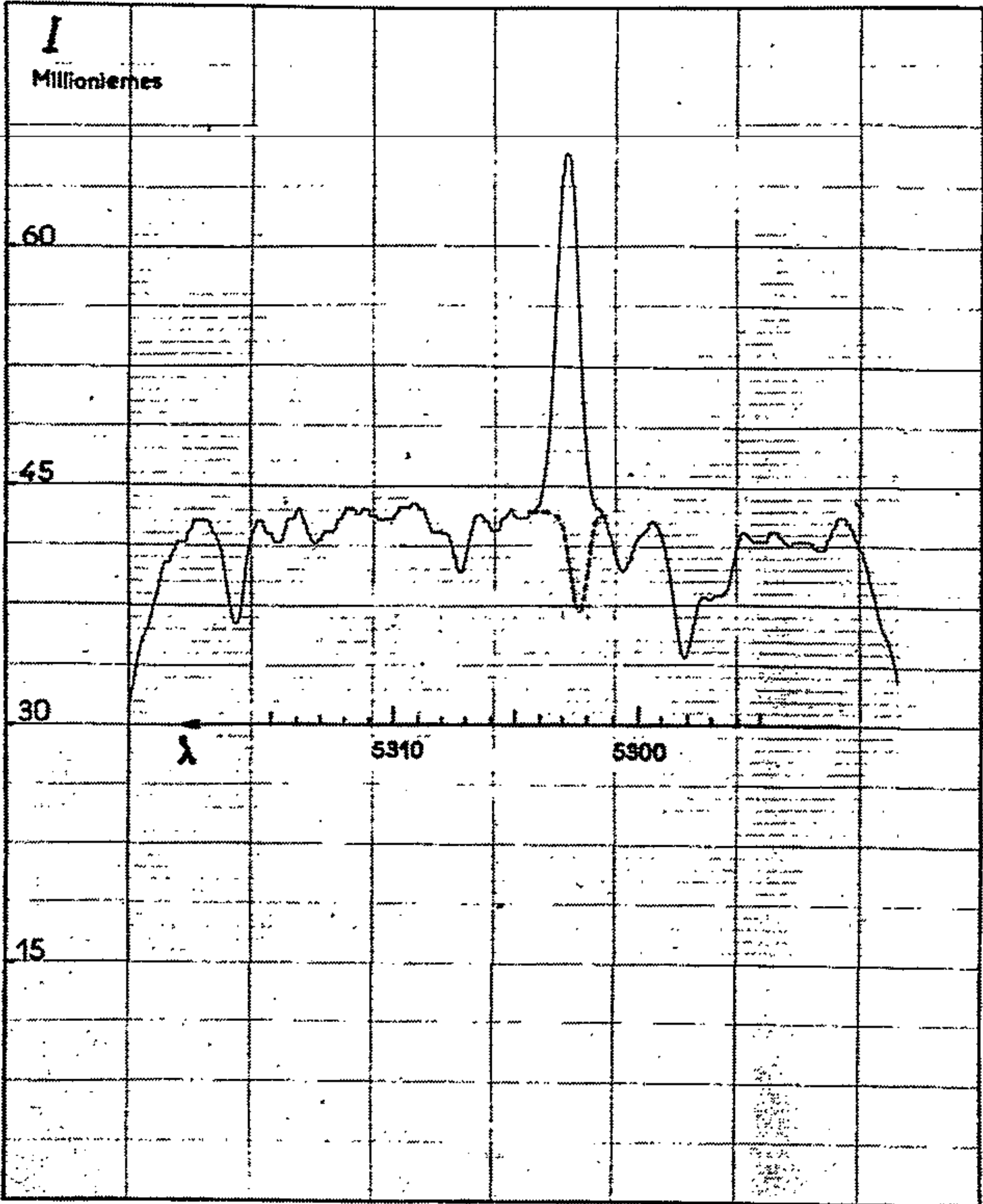
Fig. 3. — Restitution en intensités de l'un des spectres ci-contre.



1



2



3

rotation du réseau de la quantité voulue. Le spectrographe tourne en bloc autour d'un axe passant par le centre de la fente et le centre du miroir collimateur, et confondu avec l'axe optique commun des objectifs O_1, O_2 et O_3. A la fois pour gagner de la place sur la plaque et pour faire travailler le spectrographe plus normalement, on dispose devant la fente une paire de petits rhomboèdres de verre dont chacun équivaut à deux prismes à réflexion totale qui ramènent l'image de la couronne vers l'axe, à la place qu'occuperait le disque solaire. Les angles des rhomboèdres sont calculés exactement pour que la lentille de champ qui suit la fente donne sur le réseau deux pupilles confondues. On obtient finalement sur la plaque des spectres suivant deux rayons opposés de la couronne, mais dont les bases sont presque jointives, ne laissant entre elles qu'un petit intervalle qui contient précisément les images rapprochées par les rhomboèdres des deux bords solaires apparaissant à travers le disque d'occultation. Un écran percé d'une fente de $10 \times 1,5$ mm, placé juste devant la plaque, limite l'étendue photographiée du spectre à 25 Å environ, sur une hauteur de deux fois un demi rayon solaire. La plaque, de format 6×6 cm, peut tourner dans son châssis par action d'un pignon extérieur. On peut ainsi, sur une seule plaque, enregistrer 40 images de la dimension ci-dessus, disposées en rosace (*fig.* 1). Pour l'emploi de routine du spectrographe, un tambour cranté permet de le faire tourner de 5 en 5° sans lecture, et un jeu d'engrenages fait en même temps tourner la plaque de 9 en 9° dans son châssis. Lorsque le spectrographe a parcouru 180°, on a obtenu, en 36 poses, les spectres de la couronne dans 72 angles de position. Les quatre espaces restant libres sur la plaque (qu'on fait alors tourner indépendamment du spectrographe) sont utilisés pour huit poses d'étalonnage. Un autre système de crans donne la possibilité de faire des rotations par dixième de degré, ce qui permettrait de reconstituer, en une seule plaque, une véritable image monochromatique d'une région active couvrant quelques degrés de latitude solaire.

L'*étalonnage* se fait grâce à un dispositif escamotable de prismes déviateurs qu'on intercale *devant* le disque d'occultation et qui ramène une image du centre du Soleil à l'un des deux emplacements où se forme normalement l'image de la couronne. Une lame à faces parallèles de verre neutre de 150 mm de diamètre se rabat devant l'objectif O_1 pour affaiblir déjà dans un rapport de l'ordre de 1000 le faisceau incident. Huit densités additionnelles sont interposées ensuite, avant la fente du spectrographe, pour obtenir une gradation connue dans les huit poses sensitométriques.

Le dépouillement des mesures se fait par passage de la plaque sur un microdensitomètre à platine tournante (autour du centre de la rosace). On obtient, sur chaque pose, une courbe de densité en fonction de la longueur d'onde, qui fait apparaître la raie d'émission superposée au spectre de la lumière photosphérique diffusée. Un dispositif mis au point

par A. Carlier et qui sera décrit ultérieurement transforme directement les déviations du microdensitomètre en éclairements reçus sur la plaque. Il est alors possible de reconstituer le tracé qu'on trouverait si l'intensité de la raie coronale était nulle, et de mesurer l'aire comprise entre ce tracé et le tracé réel, qui est exactement proportionnelle à l'énergie reçue dans la radiation coronale considérée (*fig.* 2 et 3).

Cet instrument a permis d'aborder entre autres le problème toujours pendant de l'étalonnage absolu des mesures d'intensité monochromatique des raies coronales. Grâce à la connaissance de la distance au bord et à la précision des mesures, on a pu d'ores et déjà mettre en évidence certaines particularités des mesures visuelles. Il en sera rendu compte ultérieurement, en même temps que d'autres applications de l'instrument.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de MM. F. Chauveau, J. Pageault, Cl. Picart et J. Valenduc.

(2) J. Rösch, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1221.

(3) M. N. Gnevyshev, Communication personnelle.

(4) *Revue d'Optique*, 27, 1948, p. 397.

(5) *Revue d'Optique*, 29, 1950, p. 499.

(*Institut d'Optique*, 3, *boulevard Pasteur, Paris*, 15e
et *Observatoire du Pic du Midi*.)

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Remarques sur la forme d'une raie spectrale dans le rayonnement diffusé par une atmosphère planétaire.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Georges Déjardin.

On a calculé la répartition spectrale de l'albedo et de la luminance au centre du disque pour une atmosphère diffusante et absorbante; on a considéré deux lois de diffusion et trois raies d'absorption d'importance différente. L'affaiblissement maximal et la forme de la raie varient rapidement avec les conditions d'observation et la loi de diffusion.

L'étude des atmosphères planétaires utilise le rayonnement diffusé par la planète vers la Terre et les raies d'absorption apparaissent dans le spectre de ce rayonnement; de la répartition d'intensité dans une bande d'absorption et de la largeur des raies, on peut essayer de déduire des

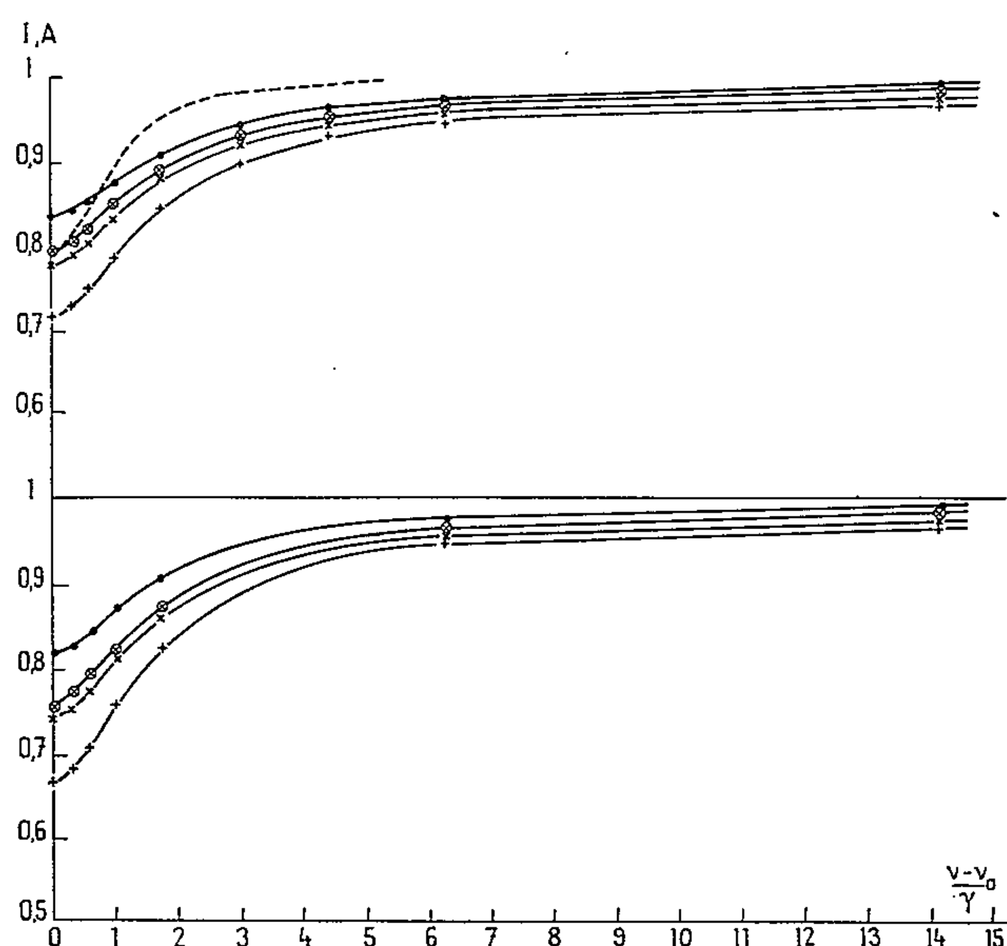


Fig. 1. — Raie faible.

En haut, diffusion isotrope; *en bas*, diffusion anisotrope.

+ ———— V = 0°;
× ———— V = 60°;
● ———— V = 87°;
⊗ ———— albedo;
- - - - - - - - absorption sans diffusion.

renseignements sur la température et la pression de l'atmosphère. Dans le cas d'une atmosphère non diffusante où le rayonnement est réfléchi par le sol, la seule difficulté est due au fait que la température et la pression varient dans l'atmosphère avec l'altitude. Mais dans le cas d'une atmosphère fortement diffusante, comme celle de Vénus [(1), (2)], le problème est grandement compliqué par le fait que la diffusion et l'absorption interviennent simultanément et qu'on ne peut séparer leurs actions.

C'est ce phénomène que nous nous proposons d'étudier ici, en considérant une atmosphère diffusante et absorbante où la concentration relative des molécules absorbantes et des particules diffusantes est constante, ainsi que la température et la pression; nous verrons comment la forme d'une raie d'absorption varie suivant les conditions d'observation et la loi de diffusion.

Nous considérerons ici l'atmosphère, au voisinage d'un point d'observation, comme plan-parallèle et d'épaisseur optique infinie. Nous carac-

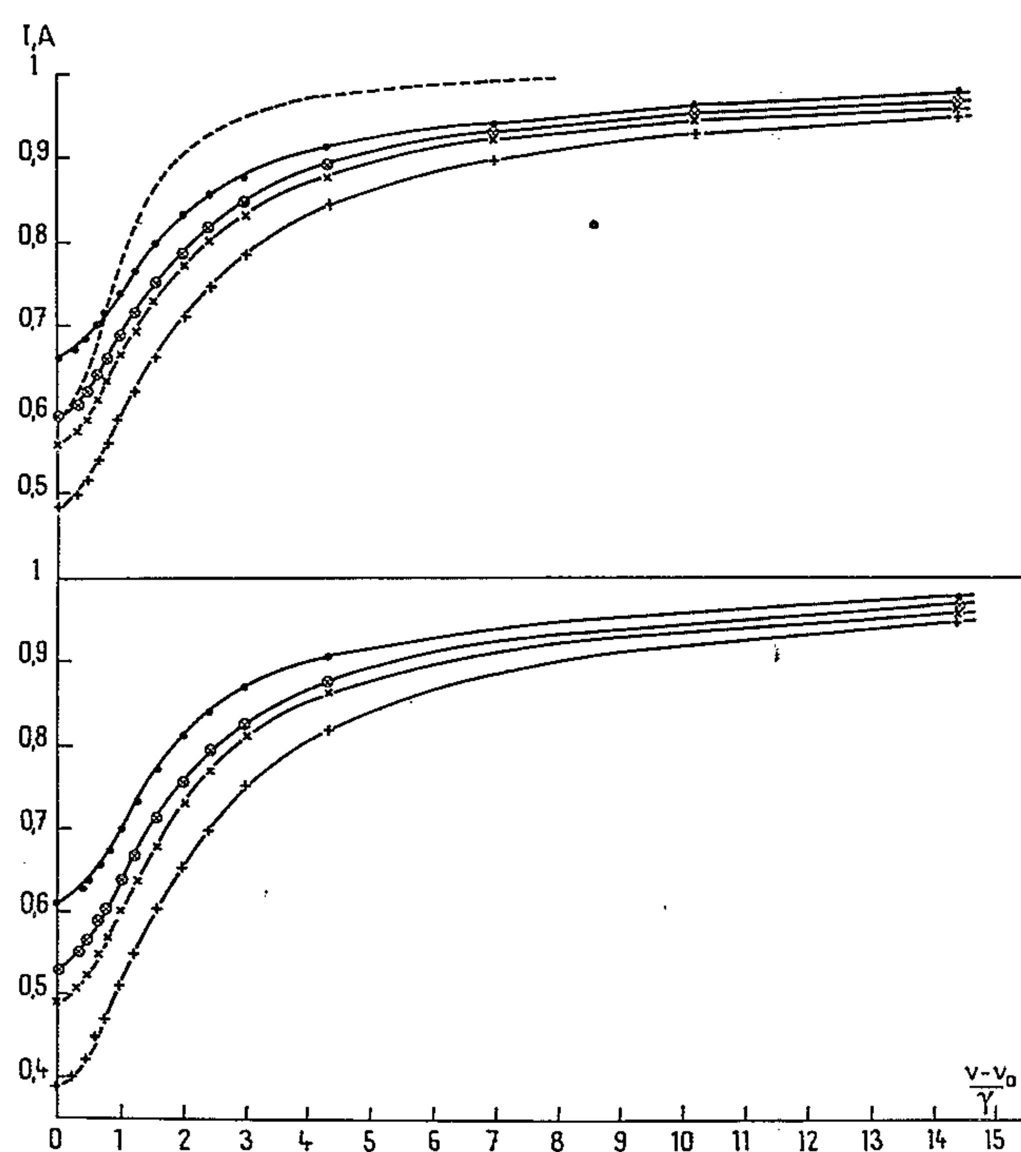


Fig. 2. — Raie moyenne.

térisons cette atmosphère par la fonction de diffusion $p(\theta)$ définissant la diffusion simple d'une particule pour un angle de diffusion θ, et par le paramètre $\omega = k/(k+\beta)$, où k est le coefficient de diffusion et β le coefficient d'absorption propre. Nous supposerons ω et $p(\theta)$ constants dans toute l'atmosphère.

L'absorption propre se présente sous la forme de raies de type Lorentz; k et $p(\theta)$ sont indépendants de la fréquence ν dans des intervalles très supérieurs à la largeur d'une raie; pour un tel intervalle le rayonnement solaire incident est supposé constant. En dehors des raies, l'absorption est nulle et $\omega c = 1$ pour le fond continu. Nous considérerons séparément trois raies caractérisées par la valeur ω_0 du paramètre ω au centre ν_0 de la raie, soit 0,2 pour une raie forte, 0,95 pour une raie moyenne et 0,99 pour une raie faible. Nous utiliserons deux lois de diffusion : $p(\theta) = 1$ (diffusion isotrope) et $p(\theta) = 1 + \cos\theta$ (exemple de diffusion anisotrope).

Le rayonnement diffusé vers l'extérieur par l'atmosphère s'exprime facilement, pour ces deux lois de diffusion, au moyen de fonctions H, qui font l'objet de tables [(3), (4)]. Nous avons ainsi calculé, pour les trois raies et les deux lois de diffusion considérées, l'albedo A de la planète, ainsi que la luminance énergétique I (V) au centre du disque planétaire,

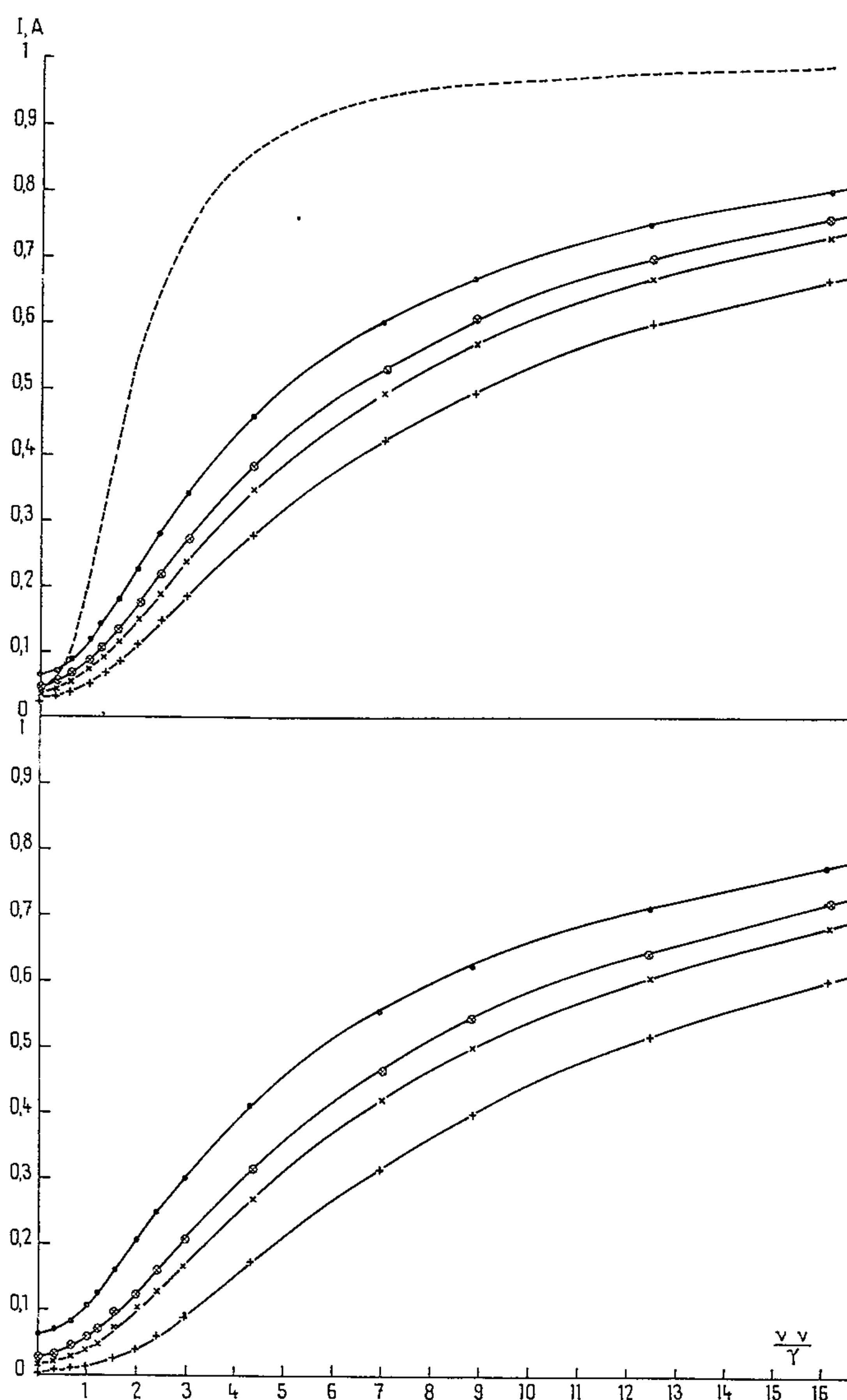


Fig. 3. — Raie forte.

pour divers angles de phase V, en valeurs relatives, la luminance du fond continu $I_{\omega=1}$ (V) étant prise égale à l'unité.

Les résultats permettent de tracer les courbes des figures 1, 2 et 3, qui représentent la variation spectrale de A et de I (V); on a porté en abscisse le rapport $(\nu - \nu_0)/\gamma$, où γ est la demi-largeur de la raie. On a indiqué également, à titre de comparaison, la forme qu'aurait la raie si

le rayonnement réfléchi par le sol était absorbé dans une atmosphère non diffusante, en prenant arbitrairement une masse absorbante telle qu'on ait le même ordre de grandeur au centre de la raie.

Cette étude très limitée met en évidence les faits suivants :

— l'élargissement important des ailes, qui serait encore accentué si l'on considérait que l'atmosphère n'est pas infinie et qu'il peut exister une faible absorption continue;

— la variation importante du maximum d'absorption, et de la forme de la raie, avec l'angle de phase, pour l'observation au centre du disque;

— l'influence très nette de la loi de diffusion sur la variation précédente.

Les résultats obtenus montrent que de grandes précautions doivent être prises quand on veut utiliser les raies d'absorption apparaissant dans le spectre d'une planète à atmosphère diffusante pour évaluer la température ou la pression; ils suggèrent également que la variation de ces raies avec les conditions d'observation pourrait fournir des renseignements sur la loi de diffusion et, par suite, sur les particules diffusantes.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) H. SPINRAD, *Pub. Astron. Soc. Pacific*, 74, 1962, p. 187.
(2) J. W. CHAMBERLAIN et G. P. KUIPER, *Astroph. J.*, 124, 1956, p. 399.
(3) S. CHANDRASEKHAR, *Radiative Transfer*, Oxford University Press, 1950.
(4) W. N. STIBBS et R. E. WEIR, *Month. Not.*, 119, 1959, p. 512.

(Laboratoire d'Optique atmosphérique,
Département de Physique,
Faculté des Sciences de Lille
50, rue Gauthier-de-Chatillon, Lille, Nord.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Retour sur notre nouvel argument opérationnel en faveur du tenseur d'impulsion-énergie électromagnétique asymétrique de Maxwell-Minkowski.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Nous [1] avons récemment proposé d'interpréter l'effet mis en évidence expérimentale par Charles Goillot [[2], [3]] comme un nouvel effet électromagnétique lié à la non-symétrie du tenseur de Maxwell-Minkowski. Nous voulons ici reprendre entièrement l'examen de la question. Nos conclusions seront que :

— Ce nouvel effet électromagnétique doit exister, mais avec un ordre de grandeur beaucoup trop petit pour expliquer l'effet Goillot;

— Aucun autre effet d'électromagnétisme classique ne peut expliquer l'effet Goillot.

Nous comptons exposer dans une très prochaine publication la théorie de l'effet Goillot au moyen de la mécanique ondulatoire de l'électron, telle qu'elle s'est imposée à nous du fait même des caractères expérimentaux [3] et de l'insuffisance de nos précédents essais d'explication [[1], [4]].

2. Dans la littérature une controverse oppose les promoteurs du tenseur d'impulsion-énergie électromagnétique M^{ij} asymétrique (Maxwell, Heaviside, Minkowski, Nordström) aux partisans du tenseur $M^{\underline{ij}}$ symétrisé (Hertz, Abraham, Grammel, Pauli). Des arguments précis en faveur du M^{ij} asymétrique sont dus à Tamm (1939) et à von Laue (1955); un résumé des discussions et une bibliographie sont donnés par Pauli [5] et par Möller [6].

Nous allons présenter ici un nouvel argument opérationnel en faveur du M^{ij} asymétrique, basé sur une expérience de pensée directement inspirée par l'expérience de Ch. Goillot [[2], [3]].

3. Un cylindre tubulaire de substance ferro- ou ferrimagnétique d'axe z, de hauteur a et d'épaisseur b supposée pour simplifier petite devant le rayon moyen, est aimanté dans un sens ou l'autre par de brèves impulsions de courant portées par un fil rectiligne indéfini coaxial à z.

Supposons d'abord que l'onde d'intensité $i(z, t)$ soit une onde stationnaire, superposition d'une onde de condensation $i(z - ct)$ et d'une onde de raréfaction $i(z + ct)$ d'électrons, symétriques par rapport au centre O du dispositif. Une telle onde signal ne transporte ni charge, ni champ électrique radial; de plus, au voisinage de O, elle ne fait apparaître aucun gradient $\partial_z \mathbf{H}$ du champ magnétique (tangentiel).

Complétons alors idéalement le dispositif en supposant que le fil conducteur est lui aussi tubulaire, et qu'on a placé suivant son axe z un fil isolant rectiligne indéfini de charge uniforme q par unité de longueur.

Le renversement de l'aimantation du corps d'épreuve induit un champ électrique $-\partial \mathbf{A}/c\,\partial t$ qui, $\mathbf{u}$ désignant le vecteur directeur de l'axe z, imprime au fil axial chargé une impulsion de direction z valant

$$(1)\qquad \Delta P_z = -c^{-1} q \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta\mathbf{A}.\mathbf{u})\, dz.$$

La formule du flux d'induction appliquée au circuit formé de l'axe z et d'un demi-cercle de centre O et de rayon infini permet de récrire (1) suivant

$$(2)\qquad \Delta P_z = -c^{-1} q\, \Delta\Phi \equiv -c^{-1} qab\, \Delta M;$$

on a noté $\mathbf{M} \equiv \mathbf{B} - \mathbf{H}$ l'intensité d'aimantation (unités mixtes de Heaviside).

La question que nous posons est : *où et sous quelle forme apparaît l'impulsion de recul* $-\Delta P_z$ *exigée par la conservation de l'impulsion ?* Pas dans l'espace vide, où le vecteur de Poyinting $\mathbf{E} \wedge \mathbf{H}$ est indépendant de $\Delta\mathbf{M}$. *Il faut donc que* $-\Delta P_z$ *apparaisse dans le corps d'épreuve.* Et comme celui-ci, étant données les précautions spécifiées, n'est soumis à aucune force volumique (de Lorentz ou de Stern-Gerlach), *il s'agit donc d'une conséquence jusqu'ici non explicitée de l'électromagnétisme classique.*

Un calcul simple permet de vérifier que l'expression cherchée est l'intégrale, sur le volume $\mathcal{V}$ du corps d'épreuve,

$$(3)\qquad -\Delta P_z = -c^{-1} \iiint_{\mathcal{V}} E\, \Delta M\, dv,$$

où $\mathbf{E}$ désigne le champ électrique radial créé par la charge du fil axial. Cette formule équivaut à

$$(4)\qquad \Delta\mathbf{P} = c^{-1} \Delta \iiint \mathbf{D} \wedge \mathbf{B}\, dv,$$

en sorte que *nous venons de prouver opérationnellement que la densité d'impulsion électromagnétique est* $c^{-1}\mathbf{D} \wedge \mathbf{B}$ *et non pas* $c^{-1}\mathbf{E} \wedge \mathbf{H}$ *ou* $(2c)^{-1}[\mathbf{E} \wedge \mathbf{H} + \mathbf{D} \wedge \mathbf{B}]$.

4. Libérons-nous maintenant de la restriction sur le signal de commande, et supposons que l'onde-signal soit une onde en propagation. Supposons d'abord qu'elle comporte un palier d'intensité i constante pendant lequel le fil prend nécessairement une charge $q = \pm c^{-1} i$ par unité de longueur et pendant lequel l'aimantation se renverse. De ce fait, le fil chargé subit l'impulsion de recul calculée au n° 3. De plus, pendant le passage des fronts avant et arrière de l'onde-signal, il existe un $\partial_z \mathbf{H}$, qui applique au corps d'épreuve une densité de force de Stern-Gerlach $\mathbf{M}.\partial_z\mathbf{H}$; celle-ci a le même signe pour les fronts avant et arrière, car $\mathbf{M}$ et $\partial_z\mathbf{H}$ changent tous deux de sens.

Un calcul simple montre que ce dernier effet compense exactement le précédent, ce qui se comprend puisque l'effet total est donné par $c^{-1}\Delta\iiint \mathbf{E}\wedge\mathbf{M}\,dv$, avec $\mathbf{E}=0$ initialement et finalement [7].

Finalement, *le signal commandant le retournement de l'aimantation n'est soumis à aucune restriction*; le seul effet intégralement non nul est celui dû à la charge *permanente* du fil axial, tel qu'on l'a calculé au n° 3.

5. *Théorie du phénomène au moyen du tenseur asymétrique de Maxwell-Minkowski.* — Minkowski [8] a démontré la formule ($i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; $x^4 = ict$)

$$f^i \equiv B^{ik} j_k + \frac{1}{4}\left[B^{kl}\,\partial^i H_{kl} - H_{kl}\,\partial^i B^{kl}\right] = \partial_j \left\{ - B^{ik} H^j{}_k + \frac{1}{4} B^{kl} H_{kl}\,\delta^{ij} \right\}, \tag{5}$$

où B^{ij} désigne l'induction magnétique-champ électrique, H^{ij} le champ magnétique-induction électrique, et j_k la densité de courant-charge; le tenseur $\{^{ij}\}$ est le tenseur « élastique » asymétrique de Maxwell-Minkowski; la densité volumique de force totale f^i comprend celle de Lorentz et celle de Stern-Gerlach (force appliquée aux corps polarisés par les champs inhomogènes).

Prenons l'intégrale quadruple des deux membres de (5) entre deux états instantanés successifs $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ d'un corps polarisé infiniment lourd et la paroi $\mathcal{T}$ du genre temps engendrée par le contour de $\mathcal{S}$; l'intégrale du second membre se transforme en intégrale triple étendue au contour $\mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1 + \mathcal{T}$. Au premier membre figure l'impulsion-énergie pondéromotrice d'origine volumique; au second membre, la contribution de $\mathcal{T}$, en $ds\,dt$, représente évidemment une impulsion-énergie pondéromotrice d'origine superficielle (changée de signe) et nous la ferons passer au premier membre; la contribution au second membre de $\mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1$ représente la variation d'impulsion-énergie dynamique contenue dans le corps d'épreuve, pour laquelle nous avons précédemment utilisé le symbole Δ. Finalement la formule obtenue se détaille sous la forme prérelativiste

$$\iiiint \mathbf{f}\,dv\,dt - \iiint \left\{ (\mathbf{D}.\mathbf{ds})\,\mathbf{E} + (\mathbf{B}.\mathbf{ds})\,\mathbf{H} - \frac{1}{2}(\mathbf{E}.\mathbf{D} + \mathbf{H}.\mathbf{B})\,\mathbf{ds} \right\} dt = c^{-1}\Delta \iiint \mathbf{D}\wedge\mathbf{B}\,dv, \tag{6}$$

$$\iiiint f_4\,dv\,dt - c\iiint (\mathbf{E}\wedge\mathbf{H})\,\mathbf{ds}\,dt = \Delta\iiint \frac{1}{2}(\mathbf{E}.\mathbf{D} + \mathbf{H}.\mathbf{B})\,dv. \tag{7}$$

D'après ces formules, $c^{-1}\mathbf{D}\wedge\mathbf{B}$ *représente la densité d'impulsion et* $c\mathbf{E}\wedge\mathbf{H}$ *la densité de courant d'énergie du champ. La comparaison des formules* (4) *et* (6) *montre sans ambiguïté que l'expérience de pensée analysée au n°* 3 *justifie l'interprétation du tenseur de Maxwell-Minkowski asymétrique* (*et non pas du tenseur symétrisé*) *comme représentant la densité d'impulsion-énergie électromagnétique.*

Quant à la force pondéromotrice qui fait reculer le cylindre aimanté dans cette expérience de pensée, c'est la force superficielle de Maxwell $(\mathbf{D}.\mathbf{ds})\,\mathbf{E}$, où l'on insère pour **D** le champ radial créé par la charge du fil axial et pour **E** le champ $-\partial\mathbf{A}/c\,\partial t$ induit par le retournement de l'aimantation du cylindre d'épreuve ([7]). *L'expérience de pensée analysée au n° 3 décrit donc bien un effet nouveau, conséquence jusqu'ici non explicitée de l'électromagnétisme de Maxwell.*

6. *Application des précédents résultats à l'expérience de Ch. Goillot* ([2]). — Le fil axial et le tube d'épreuve de l'expérience forment un condensateur de capacité calculable, dont on peut admettre qu'il est soumis à une différence de potentiel. En effet, l'armature externe, isolée, est à un potentiel (mal défini) voisin de 0; l'armature interne est à un potentiel en moyenne négatif car, pour produire les impulsions de courant, on relie pendant environ 0,001 du temps total une extrémité du fil à un potentiel d'environ — 20 V. On peut alors calculer la charge q par unité de longueur du fil, et, comme on connaît par ailleurs le flux d'induction $\Delta\Phi$, tout le second membre de (2) peut être évalué.

Le ΔP_z *ainsi calculé est environ* 10^{-8} *fois plus petit que celui mesuré par Ch. Goillot.* D'où les conclusions :

— L'effet électromagnétique nouveau dont nous venons d'exposer la théorie est formellement semblable à l'effet Goillot, mais environ 10^{-8} fois plus petit.

— Aucun autre effet électromagnétique n'a la forme de l'effet expérimental ([2]), impliquant : 1° un retournement de l'aimantation **M**; 2° un sens de l'impulsion de recul $\Delta\mathbf{P}$ dépendant de celui de $\Delta\mathbf{M}$ ([3]).

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6546.

([2]) C. Goillot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 861.

([3]) C. Goillot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2181.

([4]) *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 200 et 16, 1962, p. 153; *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 466.

([5]) W. Pauli, Pergamon Press, London, 1958, p. 108-111 et note ([11]), p. 216.

([6]) C. Möller, Clarendon Press, Oxford, 1957, p. 202-206.

([7]) Dans notre précédente publication ([1]), nous avions admis que la réaction subie par le corps d'épreuve lors du retournement de son aimantation était latente ou potentielle, alors qu'ici nous concluons qu'elle est patente ou cinétique.

([8]) H. Minkowski, *Math. Ann.*, 68, 1910, p. 472; *voir* form. (91), p. 511.

(*Institut Henri-Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Séparation en parties radiales et angulaires de fonctions dépendant d'une somme de vecteurs*. Note (*) de MM. **Edgard El-Baz**, **Jean-Noël Massot** et **Joseph Lafoucrière**, présentée par M. Francis Perrin.

On a établi une formule donnant $\Psi(\vec{r}_1+\vec{r}_2)$ en fonction des harmoniques sphériques des directions des vecteurs $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ et d'une quantité ne faisant intervenir que les modules de ces mêmes vecteurs. Applications à quelques cas particuliers.

Dans certains problèmes de physique nucléaire théorique, il est souvent nécessaire de séparer les parties radiales et angulaires d'une fonction dépendant de la somme de deux vecteurs.

Étant donné une fonction $\Psi(\vec{r}_1+\vec{r}_2)$, on se propose donc d'en obtenir un développement sur la base des harmoniques sphériques des directions Ω_1, Ω_2 par rapport à un axe de référence, la partie radiale ne dépendant que du module de $\vec{r}_1$ et de $\vec{r}_2$.

En posant

$$\vec{r}=\vec{r}_1+\vec{r}_2,$$

on obtient

$$\Psi(\vec{r})=\sum_{lm}\varphi_{lm}(r)\,\mathrm{Y}_{lm}(\Omega_r) \tag{1}$$

qui entraîne

$$\varphi_{lm}(r)=\int\psi(\vec{r})\,\mathrm{Y}^*_{lm}(\Omega_r)\,d\Omega_r. \tag{2}$$

En développant $\mathrm{Y}_{lm}(\Omega_r)$ sur les directions Ω_1, Ω_2, il vient [1]

$$\mathrm{Y}_{lm}(\Omega_r)=\sum_{l_1 l_2 m_1 m_2}\sqrt{4\pi}\,\hat{l}(-)^l\,\delta_{l_1+l_2,l}\frac{(r_1)^{l_1}(r_2)^{l_2}}{(r)^l}\left[\frac{(2l+1)!}{(2l_1+1)!\,(2l_2+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}\times\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l\\ m_1 & m_2 & m\end{pmatrix}\mathrm{Y}^*_{l_1m_1}(\Omega_1)\,\mathrm{Y}^*_{l_2m_2}(\Omega_2), \tag{3}$$

ce qui donne pour $\Psi(\vec{r})$

$$\Psi(\vec{r})=\sum_{\substack{l\ l_1\ l_2\\ m\ m_1\ m_2}}\sqrt{4\pi}\,\hat{l}(-)^l\,\delta_{l_1+l_2,l}\frac{\varphi_{lm}(r)}{(r)^l}(r_1)^{l_1}(r_2)^{l_2}\left[\frac{(2l+1)!}{(2l_1+1)!\,(2l_2+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}\times\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l\\ m_1 & m_2 & m\end{pmatrix}\mathrm{Y}^*_{l_1m_1}(\Omega_1)\,\mathrm{Y}^*_{l_2m_2}(\Omega_2). \tag{4}$$

On pose

$$\frac{\varphi_{lm}(r)}{(r)^l}=f_{lm}(r)=f_{lm}(|\vec{r}_1+\vec{r}_2|) \tag{5}$$

et l'on développe cette fonction sur la base des harmoniques sphériques des directions Ω_1 et Ω_2

$$f_{lm}(|\vec{r}_1+\vec{r}_2|)=\sum_{\mathrm{LM}}\frac{4\pi}{\hat{\mathrm{L}}^2}(-)^{\mathrm{L}}g^{\mathrm{L}}_{lm}(r_1, r_2)\,\mathrm{Y}^{\star}_{\mathrm{LM}}(\Omega_1)\,\mathrm{Y}_{\mathrm{LM}}(\Omega_2) \tag{6}$$

ou encore

$$f_{lm}(|\vec{r}_1+\vec{r}_2|)=\sum_{\mathrm{L}}(-)^{\mathrm{L}}g^{\mathrm{L}}_{lm}(r_1, r_2)\,\mathrm{P}_{\mathrm{L}}(\cos\omega_{12}), \tag{7}$$

ce qui définit la fonction $g^{\mathrm{L}}_{lm}(r_1, r_2)$ par

$$g^{\mathrm{L}}_{lm}(r_1, r_2)=\frac{\hat{\mathrm{L}}^2}{2}(-)^{\mathrm{L}}\int_{-1}^{+1}f_{lm}(\sqrt{r_1^2+r_2^2+2r_1r_2u})\,\mathrm{P}_{\mathrm{L}}(u)\,du. \tag{8}$$

En portant (6) dans (4),

$$\Psi(\vec{r})=\sum_{\substack{l\ l_1\ l_2\ \mathrm{L}\\ m\ m_1\ m_2\ \mathrm{M}}}(4\pi)^{\frac{3}{2}}\frac{\hat{l}}{\hat{\mathrm{L}}^2}(-)^{l+\mathrm{L}}\delta_{l_1+l_2,l}(r_1)^{l_1}(r_2)^{l_2}\left[\frac{(2l+1)!}{(2l_1+1)!\,(2l_2+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times g^{\mathrm{L}}_{lm}(r_1, r_2)\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l\\ m_1 & m_2 & m\end{pmatrix}\mathrm{Y}^{\star}_{l_1m_1}(\Omega_1)\,\mathrm{Y}^{\star}_{\mathrm{LM}}(\Omega_1)\,\mathrm{Y}^{\star}_{l_2m_2}(\Omega_2)\,\mathrm{Y}_{\mathrm{LM}}(\Omega_2). \tag{9}$$

On groupe les harmoniques sphériques de même direction et l'on somme sur les moments magnétiques m_1, m_2, M, ce qui donne la formule définitive :

$$\Psi(\vec{r}_1+\vec{r}_2)=\sum_{\substack{l\ l_1\ l_2\ \mathrm{L}\ \mathrm{L}_1\ \mathrm{L}_2\\ m\ \mathrm{M}_1\ \mathrm{M}_2}}\sqrt{4\pi}\,\hat{l}.\hat{l}_1.\hat{l}_2.\hat{\mathrm{L}}_1.\hat{\mathrm{L}}_2\,\delta_{l_1+l_2,l}(r_1)^{l_1}(r_2)^{l_2}\left[\frac{(2l+1)!}{(2l_1+1)!\,(2l_2+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times\begin{pmatrix} l_1 & \mathrm{L}_1 & \mathrm{L}\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_2 & \mathrm{L}_2 & \mathrm{L}\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l\\ \mathrm{L}_2 & \mathrm{L}_1 & \mathrm{L}\end{Bmatrix}g^{\mathrm{L}}_{lm}(r_1, r_2)$$
$$\times\begin{pmatrix} \mathrm{L}_2 & \mathrm{L}_1 & l\\ \mathrm{M}_2 & \mathrm{M}_1 & m\end{pmatrix}\mathrm{Y}^{\star}_{\mathrm{L}_1\mathrm{M}_1}(\Omega_1)\,\mathrm{Y}^{\star}_{\mathrm{L}_2\mathrm{M}_2}(\Omega_2). \tag{10}$$

Appliquons cette formule générale à quelques cas particuliers simples :

POLYNOMES HARMONIQUES :

Premier cas particulier :

$$\Psi(\vec{r})=\mathcal{Y}_{\lambda\mu}(\vec{r}). \tag{11}$$

On obtient facilement :

$$\varphi_{lm}(r)=r^l\,\delta_{l\lambda}\,\delta_{m\mu}, \tag{12}$$

$$f_{lm}(r)=\delta_{l\lambda}\,\delta_{m\mu}, \tag{13}$$

$$g^{\mathrm{L}}_{lm}(r_1, r_2)=\delta_{l\lambda}\,\delta_{m\mu}\,\delta_{\mathrm{L},0}, \tag{14}$$

ce qui redonne la formule (3) :

$$\mathcal{Y}_{lm}(\vec{r}_1+\vec{r}_2)=\sum_{\substack{l_1\ l_2\\ m_1\ m_2}}\sqrt{4\pi}\,\hat{l}(-)^l\,\delta_{l_1+l_2,l}\left[\frac{(2l+1)!}{(2l_1+1)!\,(2l_2+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l\\ m_1 & m_2 & m\end{pmatrix}\mathcal{Y}^{\star}_{l_1m_1}(\vec{r}_1)\,\mathcal{Y}^{\star}_{l_2m_2}(\vec{r}_2). \tag{15}$$

Deuxième cas particulier : $\Psi(\vec{r}) = r^{2n}\mathcal{Y}_{\lambda\mu}(\vec{r})$:

(16) $$\Psi(\vec{r}) = r^{\lambda+2n}\,Y_{\lambda\mu}(\Omega_r),$$

(17) $$\varphi_{lm}(r) = r^{\lambda+2n}\,\delta_{l\lambda}\,\delta_{m\mu},$$

(18) $$f_{lm}(r) = r^{2n},$$

(19) $$g^{L}_{lm}(r_1, r_2) = \frac{\hat{L}^2}{2}(-)^{L}\int_{-1}^{+1}(r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2u)^n\,P_L(u)\,du.$$

En développant $(r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2u)^n$ suivant les puissances croissantes de u, il vient

(20) $$g^{L}_{lm}(r_1, r_2) = \frac{\hat{L}^2}{2}(-)^{L}\sum_{r=0}^{n} C^n_r\,(r_1^2 + r_2^2)^{n-r}(2r_1r_2)^r\int_{-1}^{+1}u^r\,P_L(u)\,du.$$

L'intégrale $I_{r,L} = \int_{-1}^{+1}u^r P_L(u)\,du$ se calcule facilement. On obtient le résultat suivant :

(21) $$I_{r,L} = \begin{cases} = 0 & \text{si } r < L \text{ ou } r - L \text{ impair}, \\ 2^{1-L}\dfrac{\Gamma(r+1)}{\Gamma(r-L+2)}\,\dfrac{\Gamma\left(\dfrac{r-L+3}{2}\right)}{\Gamma\left(\dfrac{r+L+3}{2}\right)}. \end{cases}$$

Si, par exemple, on cherche le développement de

(22) $$\psi(\vec{r}) = r^{\lambda+2}\,Y_{\lambda\mu}(\Omega_r),$$

on trouve

(23) $$g^{L}_{lm}(r_1, r_2) = (r_1 + r_2)^2\,\delta_{L,0} - r_1r_2\,(\delta_{L,0} + \delta_{L,1}).$$

Fonction ne dépendant que du module $|\vec{r}_1 + \vec{r}_2|$:

(24) $$\psi(\vec{r}) = \psi(r).$$

Dans ce cas,

(25) $$\varphi_{lm}(r) = \psi(r)\,\sqrt{4\pi}\,\delta_{l0}\,.\,\delta_{m0},$$

(26) $$f_{lm}(r) = \sqrt{4\pi}\,\delta_{l0}\,.\,\delta_{m0}\,\psi(r),$$

(27) $$g^{L}_{lm}(r_1, r_2) = \frac{\hat{L}^2}{2}(-)^{L}\sqrt{4\pi}\,\delta_{l0}\,.\,\delta_{m0}\int\psi\left(\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2u}\right)P_L(u)\,du.$$

Les conditions d'existence du $6j$ et des $3j$ entraîne

(28) $$l_1 = l_2 = l = 0, \qquad L_1 = L_2 = L$$

et

(29) $$\Psi(|\vec{r}_1 + \vec{r}_2|) = \sum_{LM}\frac{\sqrt{4\pi}}{\hat{L}^2}(-)^{L}g^{L}(r_1, r_2)\,Y^{*}_{LM}(\Omega_1)\,Y_{LM}(\Omega_2).$$

On peut étendre la formule (10) au cas de la somme de trois vecteurs, on obtient une formule un peu plus compliquée mais d'aspect identique

à (10),

(30)
$$\Psi(\vec{r}_1+\vec{r}_2+\vec{r}_3) = \sum_{\substack{\text{tous les moments}\\ \text{orbitaux}\\ m\,M_1\,M_2\,M_3\,M''}} (4\pi)\,\hat{l}.\hat{l}_{12}.\hat{l}_3.\hat{L}_{12}^2.\hat{L}_3.\hat{l}_1.\hat{l}_2.\hat{L}_1.\hat{L}_2.\hat{L}''^2(-)^{L_{12}}\,\delta_{l_{12}+l_3,\,l}\,\delta_{l_1+l_2,\,L_{12}}$$
$$\times\left[\frac{(2l+1)!\,(2l_{12}+1)!}{(2l_{12}+1)!\,(2l_1+1)!\,(2l_2+1)!\,(2l_3+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times(r_1)^{l_1}(r_2)^{l_2}(r_3)^{l_3}\chi_{lm}^{l_{12}-L_{12},L,L'}(r_1,\,r_2,\,r_3)$$
$$\times\begin{pmatrix} l_{12} & L_{12} & L\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_3 & L_3 & L\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1 & L_1 & L'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_2 & L_2 & L'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}$$
$$\times\begin{Bmatrix} l_{12} & l_3 & l\\ L_3 & L_{12} & L\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L_{12}\\ L_2 & L_1 & L''\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L_3 & L_2 & L''\\ L_1 & l & L_{12}\end{Bmatrix}$$
$$\times\begin{pmatrix} L_3 & L'' & L_2\\ -M_3 & M'' & -M_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l & L'' & L_1\\ -m & -M'' & M_1\end{pmatrix}$$
$$\times Y^{*}_{L_1M_1}(\Omega_1)\,Y^{*}_{L_2M_2}(\Omega_2)\,Y^{*}_{L_3M_3}(\Omega_3),$$

avec

(31)
$$\chi_{lm}^{l_{12}-L_{12},L,L'}(r_1,\,r_2,\,r_3) = \frac{\hat{L}'^2}{2}(-)^{L'}\int r_{12}^{l_{12}-L_{12}}g_{lm}^{L}(r_{12},\,r_3)\,P_{L'}(\cos\omega_{12})\,d(\cos\omega_{12}),$$

(32)
$$g_{L}^{lm}(r_{12},\,r_3) = \frac{\hat{L}^2}{2}(-)^{L}\int r^{-l}\varphi_{lm}(r)\,P_{L}(\cos\omega_{12,3})\,d(\cos\omega_{12,3}),$$

(33)
$$\varphi_{lm}(r) = \int\psi(\vec{r})\,Y^{*}_{lm}(\Omega_r)\,d\Omega_r.$$

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) AUSTERN, DRISCO, HALBERT et SATCHLER, *Phys. Rev.*, 133, 1964, part B, p. 3.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon,*
43, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calcul des intensités de diffraction pour les atomes : le traitement des facteurs de diffusion monoélectroniques.* Note (*) de M. **Claude Tavard** et Mme **Monique Roux**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les facteurs de diffusion monoélectroniques, intervenant dans les expressions générales des intensités de diffraction des rayons X et des électrons établies par Waller et Hartree [1], sont définis par l'intégrale

$$f(\Phi_i, \Phi_j) = \int e^{i\vec{q}.\vec{r}} \Phi_i(\vec{r}) \Phi_j(\vec{r}) \, d\vec{r}, \tag{1}$$

dans laquelle on désigne par $\vec{q}$ le vecteur de diffraction, de module $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ et où les orbitales Φ_i, construites sur les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$, possèdent généralement la forme analytique des orbitales de Slater

$$\begin{aligned} \Phi_i(n_i, l_i, m_i) &= N_i e^{-\zeta_i r} r^{n_i-1} Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) \\ &= \sqrt{\frac{(2\zeta_i)^{2n_i+1}}{(2n_i)!}} e^{-\zeta_i r} r^{n_i-1} Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi). \end{aligned} \tag{2}$$

Les angles θ et φ sont repérés à partir du système de coordonnées cartésiennes associé à la particule diffractante, et initialement choisi de telle sorte que l'axe Oz soit parallèle à $\vec{q}$. L'intégration sur les variables angulaires de l'expression (1) fait alors apparaître les termes non nuls $(m_i = m_j)$ suivants :

$$I_{l_i l_j}^{m_i} = \iint e^{iqr\cos\theta} Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) Y_{l_j}^{m_i *}(\theta, \varphi) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \tag{3}$$

qui se présentent comme une combinaison linéaire de fonctions trigonométriques d'argument qr. Le résultat de l'intégration sur la partie radiale s'exprime encore au moyen des fonctions de Mc Weeny [2].

$$C_n(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^n \cos xt \, dt; \qquad S_n(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^n \sin xt \, dt, \tag{4}$$

qu'il est possible de calculer à l'aide des relations de récurrence proposées par cet auteur ou de leur développement analytique [3].

On peut alors se limiter à l'étude des quelques termes intéressants d'ordre le plus bas en l_i et l_j [[2], [3], [4]]. Une méthode élégante et plus générale a été proposée par Freeman [5], qui consiste à utiliser la formule de Rayleigh

$$e^{iqr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4l+2} \, P_l(\cos\theta) \, j_l(qr), \tag{5}$$

où les P_l et P_l^m sont les fonctions normées de Legendre, simples ou associées, et les j_l représentent les fonctions de Bessel sphériques. En utilisant les coefficients $C_l(l_i, m_i; l_j, m_j)$ tabulés par Condon et Shortley ([6]), qu'on peut encore exprimer au moyen des coefficients $3-j$ de Wigner ([7])

$$(6) \qquad \delta_{m, m_j - m_i} C_l(l_i, m_i; l_j, m_j) = \sqrt{(2l_i+1)(2l_j+1)} \begin{pmatrix} l_i & l_j & l \\ m_i & m_j & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_i & l_j & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

on écrira les intégrales (3) et (1) sous la forme

$$(7) \qquad I_{l_i l_j}^{m_i} = \sum_l i^l \sqrt{4l+2}\, j_l(qr) \int P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta)\, P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta)\, P_l(\cos\theta) \sin\theta\, d\theta$$

$$= \sum_l i^l (2l+1)\, C_l(l_i, m_i; l_j, m_i)\, j_l(qr),$$

$$(8) \qquad f(\Phi_i, \Phi_j) = \delta_{m_i, m_j} \sum_l i^l (2l+1)\, C_l(l_i, m_i; l_j, m_j)\, N_i N_j \int_0^\infty e^{-(\zeta_i+\zeta_j) r} r^{n_i+n_j} j_l(qr)\, dr$$

$$= \delta_{m_i, m_j} \sum_l i^l (2l+1)\, C_l(l_i, m_i; l_j, m_j) \langle j_l \rangle_{ij}.$$

L'intégrale du second membre de (8) est en général calculée numériquement. On peut en donner une expression analytique à l'aide des fonctions de Mc Weeny en utilisant l'une des décompositions classiques ([8]) des fonctions de Bessel sphériques

$$(9) \qquad j_l(x) = A_l(x) \sin x - B_l(x) \cos x,$$

$$(10) \qquad A_l(x) = \sum_{t=0}^{\left[\frac{l}{2}\right]} (-1)^t \frac{(2l-2t)!}{(l-2t)!\, 2t!\, 2^{l-2t}} x^{2t-l-1},$$

$$(11) \qquad B_l(x) = \sum_{t=0}^{\left[\frac{l-1}{2}\right]} (-1)^t \frac{(2l-1-2t)!}{(l-1-2t)!\, (2t+1)!\, 2^{l-1-2t}} x^{2t-l}.$$

Nous obtiendrons ainsi, en posant $X = q/(\zeta_i + \zeta_i)$, et en convenant de représenter par $[l/2]$ la partie entière de $l/2$,

$$(12) \qquad \langle j_l(X) \rangle_{ij} = \frac{N_i N_j}{(\zeta_i+\zeta_j)^{n_i+n_j+1}} \left\{ \sum_{t=0}^{\left[\frac{l}{2}\right]} (-1)^t \frac{(2l-2t)!}{(l-2t)!\, 2t!\, 2^{l-2t}} \frac{S_{n_i+n_j+2t-l-1}(X)}{X^{l+1-2t}} - \sum_{t=0}^{\left[\frac{l-1}{2}\right]} (-1)^t \frac{(2l-1-2t)!}{(l-1-2t)!\, (2t+1)!\, 2^{l-1-2t}} \frac{C_{n_i+n_j+2t-l}(X)}{X^{l-2t}} \right\};$$

pour $X = 0$, l'expression (8) se réduit à l'intégrale de recouvrement classique

$$(13) \qquad S_{\Phi_i, \Phi_j} = \delta_{m_i, m_j} \delta_{l_i l_j} \alpha_{ij} = \delta_{m_i, m_j} \delta_{l_i, l_j} N_i N_j \frac{(n_i+n_j)!}{(\zeta_i+\zeta_j)^{n_i+n_j+1}}.$$

Il reste maintenant à examiner le cas où l'orientation du système d'axes associé à la particule diffractante est quelconque par rapport à la direction du vecteur de diffraction $\vec{q}$. Nous en déduirons, dans le cas de la diffraction par les gaz, les valeurs moyennes [(3), (5)] des produits de facteurs de diffusion, prises sur l'ensemble des orientations considérées et que nous admettrons réparties de manière isotrope relativement au vecteur $\vec{q}$.

Une première méthode, proposée par Freeman (5), consiste à appliquer une rotation au système de coordonnées (x', y', z') associé à la particule, de telle sorte que le nouvel axe polaire Oz soit parallèle à $\vec{q}$; nous sommes ainsi ramenés à exprimer les facteurs de diffusion (1) au moyen des résultats (8) et (12). Dans cette rotation décrite par les angles d'Euler β et γ, les harmoniques sphériques se transforment en effet suivant une relation matricielle classique. L'utilisation des règles de contraction et d'orthogonalité (7) des éléments matriciels obtenus conduit à une expression des valeurs moyennes faisant encore intervenir les coefficients $3-j$ de Wigner.

Une seconde méthode plus simple, récemment exposée par Pohler et Hanson (9), revient à utiliser le théorème d'addition des harmoniques sphériques

$$4\pi \sum_{m=-l}^{l} Y_l^m(\theta, \varphi)\, Y_l^{m*}(\beta, \gamma) = \sqrt{4l+2}\, P_l(\cos\omega). \tag{14}$$

où ω représente l'angle formé par les directions des vecteurs $\vec{q}$ et $\vec{r}$; β et γ, θ et φ sont les angles d'Euler respectifs repérant ces vecteurs dans un système de coordonnées fixes. Introduisant le théorème d'addition (14) dans la formule de Rayleigh (5), nous obtiendrons successivement

$$e^{iqr\cos\omega} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(qr) \sum_{m=-l}^{l} Y_l^m(\theta, \varphi)\, Y_l^{m*}(\beta, \gamma) \tag{15}$$

$$f(\Phi'_i, \Phi'_j) = \sum_l \sum_m \delta_{m,m_j-m_i} \sqrt{4\pi(2l+1)}\, i^l C_l(l_i, m_i; l_j, m_j)\, Y_l^{m*}(\beta, \gamma) \langle j_l \rangle_{ij}, \tag{16}$$

$$\langle f(\Phi'_i, \Phi'_j) f(\Phi'_k, \Phi'_l) \rangle_{\beta\gamma} = \delta_{m_j-m_i, m_l-m_k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, C_l(l_i, m_i; l_j, m_j)\, C_l(l_k, m_k; l_l, m_l) \times \langle j_l \rangle_{ij} \langle j_l \rangle_{kl}. \tag{17}$$

Ce dernier résultat, qu'on établira aisément à partir de (16) et des relations d'orthonormalité satisfaites par les harmoniques sphériques, montre qu'il est possible d'exprimer sous une forme entièrement analytique, compte tenu du développement (12) des intégrales $\langle j_l \rangle_{ij}$, les contributions moyennes (17) des facteurs de diffusion aux intensités cohérente

et incohérente de diffraction des rayons X et des électrons pour les atomes. Nous examinerons ailleurs les simplifications apportées dans l'expression de ces intensités et résultant de l'hypothèse d'une conformation sphérique de la densité électronique des atomes.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) I. Waller et D. R. Hartree, *Proc. Roy. Soc.*, 124, 1929, p. 119.
(2) R. Mc Weeny, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 513.
(3) C. Tavard, *Cahiers de Physique*, 17, 1963, p. 165.
(4) Y. Tomiie et C. H. Stam, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 126.
(5) A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 169.
(6) E. U. Condon et G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, New York, 1963, p. 178-180.
(7) D. M. Brink et G. R. Satchler, *Angular Momentum*, Clarendon Press, Oxford, 1962, p. 19-28 et 120-122.
(8) G. Petiau, *Fonctions de la Physique mathématique*, C. N. R. S., Paris, 1957, p. 75-83.
(9) R. F. Pohler et H. P. Hanson, J. *Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 2347.

(*Laboratoire de Diffraction électronique,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise
et *Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Observation, en microscopie électronique à haute tension, d'échantillons métalliques progressivement amincis par bombardement ionique.* Note (*) de MM. **Gaston Dupouy**, Membre de l'Académie et **Frantz Perrier.**

Un canon à ions introduit dans la pièce polaire supérieure de l'objectif du microscope permet d'amincir progressivement des échantillons de métaux ou alliages. Il est possible, avec ce dispositif, de suivre l'évolution du spécimen observé et de ses défauts : les dislocations, par exemple, en fonction de l'épaisseur.

Au cours de publications antérieures ([1]), nous avons montré qu'en utilisant des électrons de grande énergie (1 à 1,2 MeV), il est possible d'observer directement, par transmission, des feuilles de métaux ou d'alliages dont les épaisseurs peuvent atteindre quelques microns et de procéder ainsi à une exploration plus profonde du métal.

Avec les microscopes commerciaux usuels, on est obligé d'amincir les échantillons à des épaisseurs de l'ordre de 1000 Å. La question qui se pose alors est la suivante : ces films très minces conservent-ils la structure initiale du métal ou de l'alliage pris à l'état massif, ou bien l'amincissement est-il susceptible de démolir, tout au moins d'altérer ces structures?

Pour obtenir, à cet égard, des renseignements valables il paraît essentiel d'avoir à sa disposition une méthode qui permette de suivre l'évolution, en fonction de l'épaisseur, de la structure de l'échantillon (grains, macles, précipités, etc...) et de ses défauts (dislocations, fautes d'empilement).

L'expérience nous a montré qu'il ne faut pas songer à procéder à l'amincissement de l'objet en dehors du microscope : il est, en fait, extrêmement difficile de retrouver pour des observations successives la même région de l'échantillon, orientée de la même façon par rapport au faisceau d'électrons.

Dispositif expérimental. — Dans la méthode que nous avons mise au point, l'échantillon reste en place dans le microscope : la région observée demeure constamment dans le champ et l'amincissement local de l'objet est effectué dans le corps du microscope lui-même.

Le procédé que nous utilisons dans ce but est celui du bombardement ionique ([2]). Il permet, tout comme la méthode par électrolyse, d'obtenir des films métalliques suffisamment minces pour être observables dans les microscopes électroniques commerciaux. Dans notre cas, les échantillons sont relativement épais au départ et nous les amincissons progressivement pendant l'observation. Il est possible, de la sorte, de suivre les modifications subies par le spécimen au cours de l'opération.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 1. Les deux pièces polaires de l'objectif, P_1 et P_2, sont percées d'un trou de 12 mm de diamètre; leur distance est également de 12 mm.

Le canon à ions est introduit dans P_1. L'anode A est portée à une tension positive par rapport à la cathode C, qui rentre à frottement doux dans P_1. A et C sont isolées l'une de l'autre par une pièce cylindrique I.

Le gaz utilisé dans nos expériences pour entretenir la pression nécessaire à une décharge stable est de l'argon. Il entre par un tube de cuivre très fin T; à l'extérieur du microscope, une fuite réglable sert à limiter le débit à la valeur convenable. L'argon pénètre dans l'espace compris entre l'anode et la cathode par de fines cannelures pratiquées sur l'anode (elles ne sont pas visibles sur la figure).

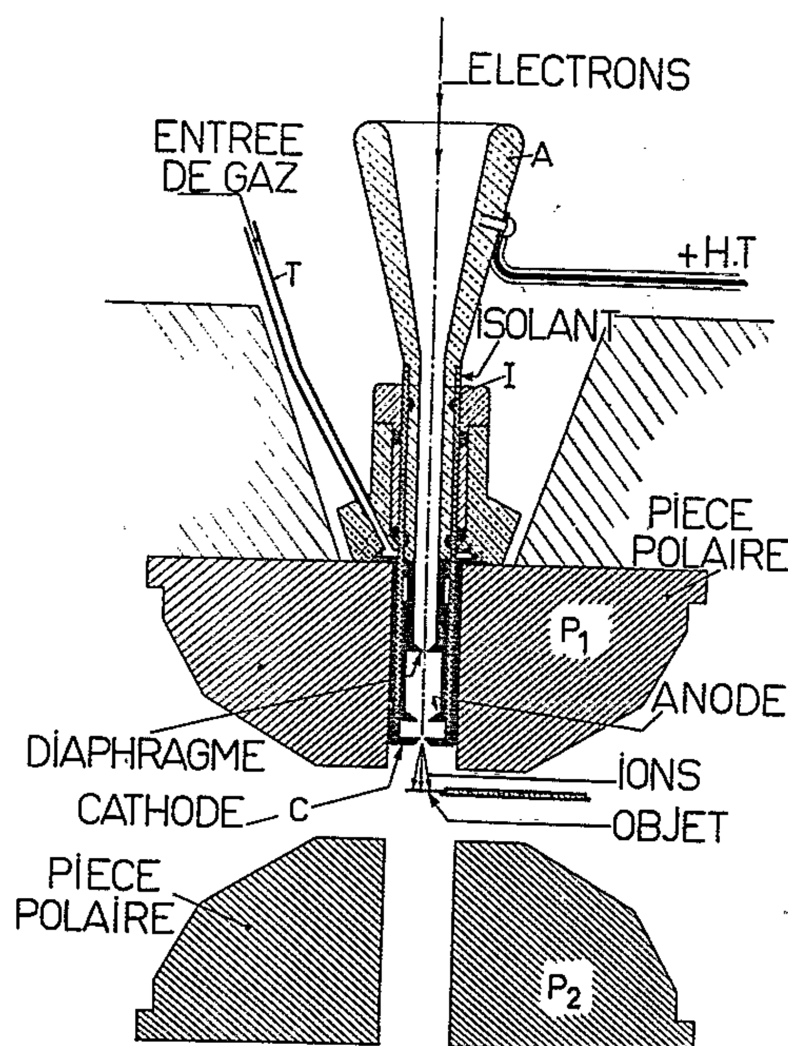


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

Dans notre montage la tension anodique est, en général, de 2 000 V; le débit dans le canon peut être réglé à des valeurs comprises entre 50 et 200 μA, selon la nature du spécimen.

Les ions sortant du canon viennent frapper l'échantillon étudié qui est situé dans l'entrefer, sous la pièce polaire P_1.

Nous limitons à 15 s la durée d'une attaque et nous procédons à la suivante 1 mn plus tard.

Résultats. — Dans cette première Note, nous présentons quelques photographies montrant l'évolution de plusieurs dislocations dans des échantillons d'acier inoxydable. L'attaque ionique se fait par la partie supérieure de l'objet, ce qui permet de déterminer sur l'image les points qui appartiennent à la face supérieure et ceux de la face inférieure.

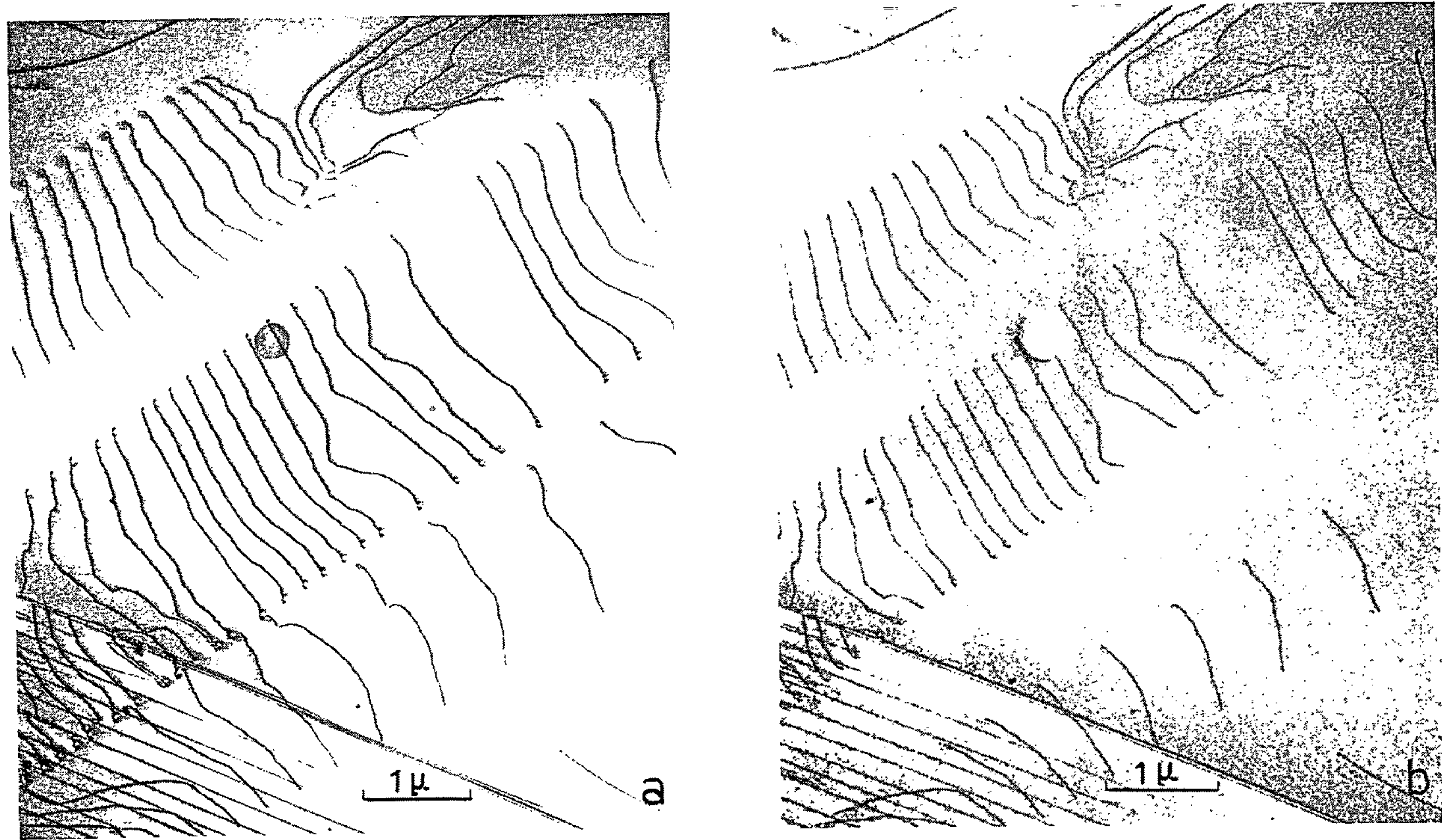


Fig. 2.

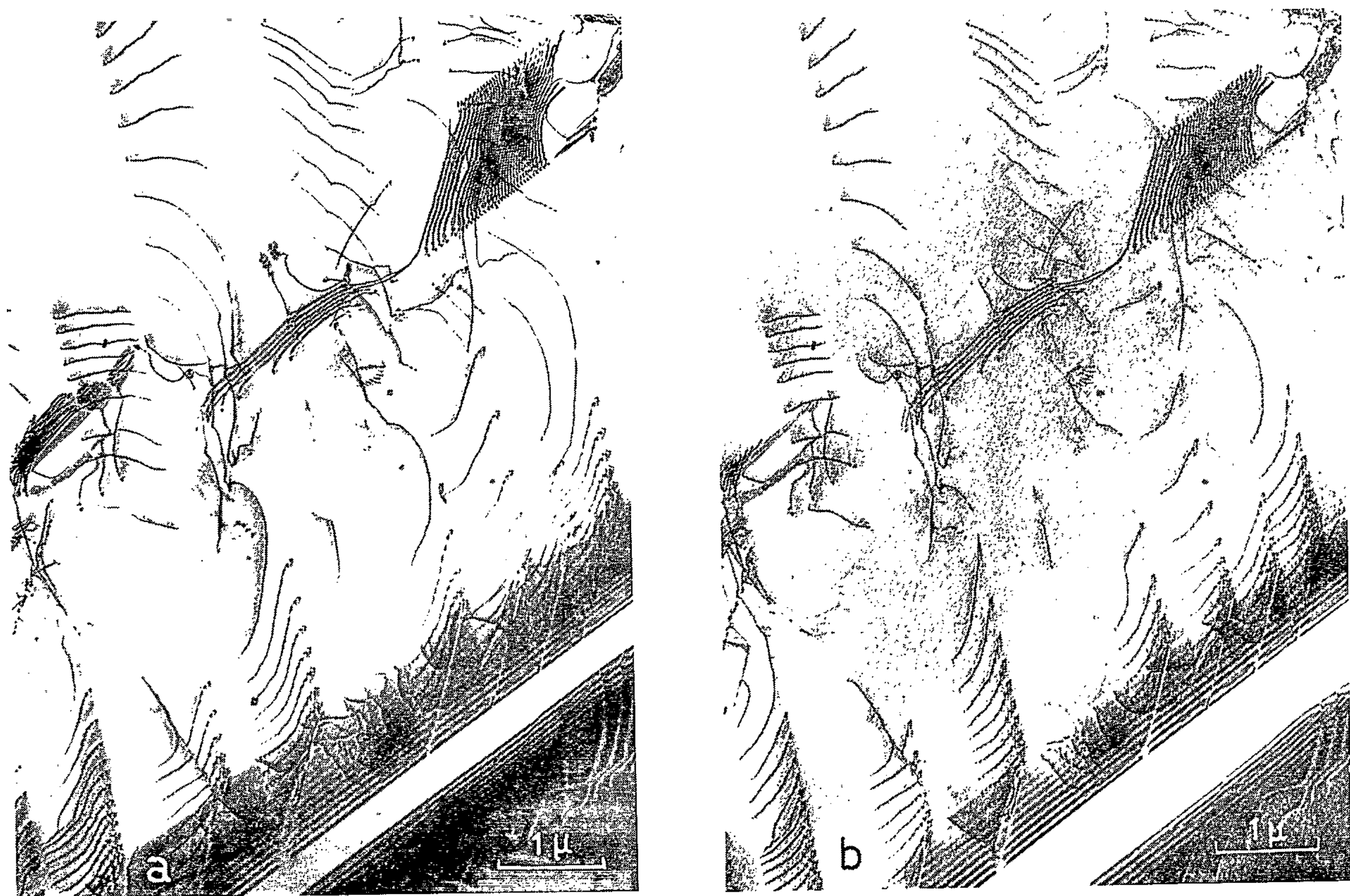


Fig. 3.

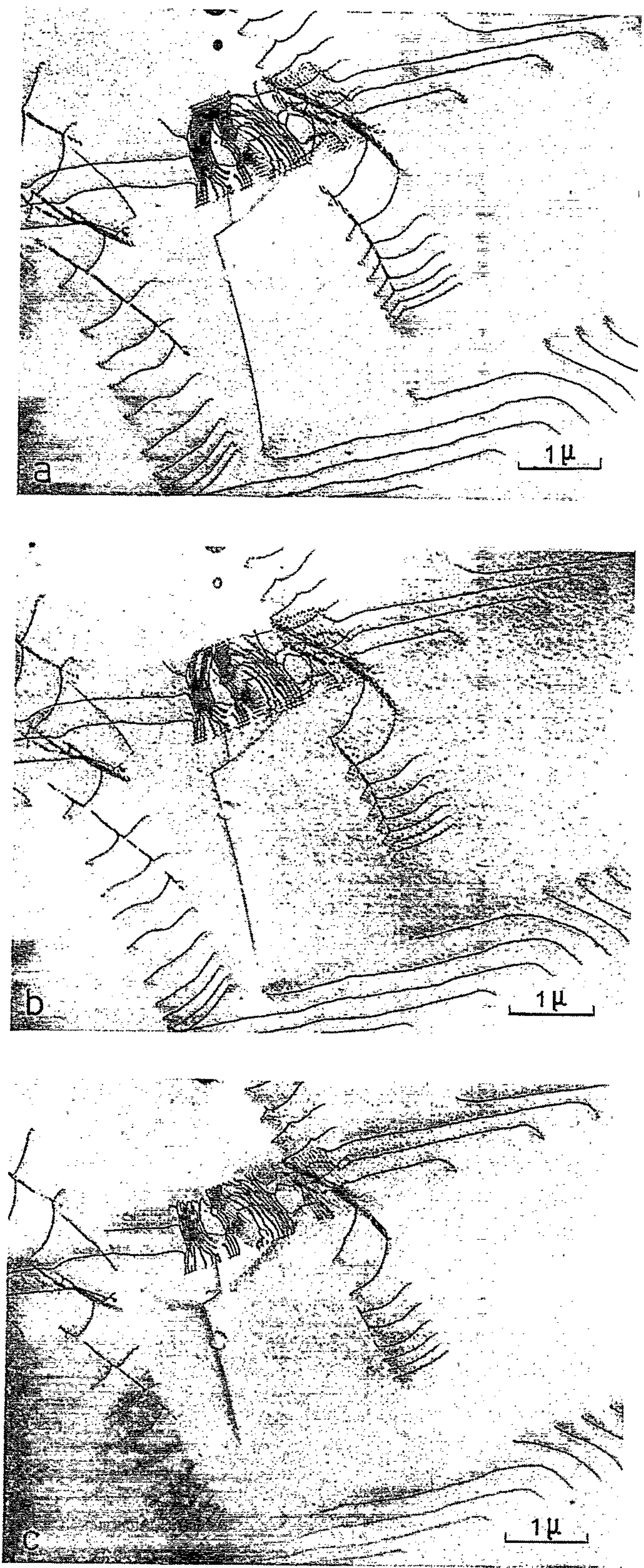


Fig. 4.

Naturellement, dans chaque cas, nous prenons la photographie et le diagramme de diffraction qui permet, en particulier, de connaître l'orientation de l'objet examiné par rapport au faisceau d'électrons.

Sur les deux photographies (*a*) et (*b*) de la figure 2, on peut voir nettement trois dislocations et leur évolution au cours de l'amincissement. L'épaisseur de la lame métallique dans la figure 2 (*a*) est $e = 1{,}4\ \mu$; elle a pour valeur $e = 0{,}9\ \mu$ dans la figure 2 (*b*).

Les figures 3 (*a*) et 3 (*b*) représentent deux aspects successifs d'un acier inoxydable qui comporte une macle, des franges d'égale épaisseur et plusieurs dislocations. Les épaisseurs respectives correspondant à ces deux clichés sont $e = 0{,}9$ et $0{,}6\ \mu$.

Les photographies de la figure 4 mettent en évidence des résultats analogues, pour un troisième échantillon, dont l'épaisseur a successivement pour valeurs : 1,2, 1,1 et 0,9 μ.

En terminant, nous ferons quelques remarques.

1° La contamination qui se produit habituellement dans un microscope électronique n'affecte évidemment que la face inférieure de l'objet, la partie supérieure étant constamment renouvelée. L'installation dans l'entrefer, en position horizontale par exemple, d'un second canon à ions permettra d'y remédier. Cela rendra également possible une attaque progressive de l'échantillon successivement sur chacune des faces de l'alliage.

2° Le champ électrique de révolution qui règne entre l'anode et la cathode est équivalent à une lentille électronique électrostatique de faible convergence; mais avec des électrons de grande énergie, comme ceux que nous utilisons, cela n'altère en rien la qualité des images qui peuvent aussi bien être observées pendant le fonctionnement du canon à ions.

3° Par voie de conséquence dans certains cas où, comme nous l'avons constaté, la modification de certains échantillons est très rapide, il sera possible de cinématographier les phénomènes qui prennent naissance au cours de cette évolution.

Nous publierons ultérieurement des photographies montrant ce qui se passe dans des échantillons qui présentent des fautes d'empilement, des précipités ou des joints de grains. Mais il apparaît, dès maintenant, que cette méthode sera d'une grande utilité pour l'étude de divers problèmes concernant la physique du métal.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) G. Dupouy et F. Perrier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4213; G. Dupouy et F. Perrier, *Journal de Microscopie*, 3, n° 3, 1964, p. 233.

(2) R. Castaing et P. Laborie, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1330; R. Castaing et B. Jouffrey, *Journal de Microscopie*, 1, nos 3-4, 1962, p. 201.

(*Laboratoire d'Optique Électronique du C. N. R. S., 29, rue Jeanne-Marvig, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *La méthode des moindres carrés, sans moindres carrés.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Jean Lecomte.

La méthode des moindres carrés conduit à des équations qu'on pourrait poser *a priori*, tant leur forme semble les adapter à la détermination des coefficients de la loi admise; cette forme suggère de les améliorer par des retouches simples qui les rendent plus physiques. On est aiguillé, aussi, vers des généralisations.

Nous avons, à diverses reprises ([1]), appelé l'attention sur le véritable caractère de l'exploitation d'une série de mesures, faites en vue de déterminer une loi. Ou bien, faute d'idées théoriques, ou parce qu'on ne veut pas demander plus, on ne recherche que la valeur même à donner à l'ordonnée de la courbe expérimentale, considérée alors comme un simple document, et aucun problème grave n'est soulevé, ou bien, au contraire, la série de mesures a été conduite en vue de déterminer une grandeur G particulière ([2]), qui peut être l'un des coefficients de la formule expérimentale, ou une propriété dépendant de certains coefficients : le problème change totalement. Il faut alors que le dépouillement des mesures, dont le mode dépendra essentiellement de la question posée, conduise à un calcul de la quantité cherchée, *aussi peu influencé que possible* par les incertitudes des mesures y_i. Dans ces conditions, si l'on s'est fixé une règle pour relier l'incertitude δG aux incertitudes δy_i, on peut conduire l'exploitation de telle sorte que δG soit rendue *minimale*. Mais la question n'est pas, pour autant, complètement résolue, car il n'y a pas qu'une seule manière de relier δG aux δy_i, et nous en avons donné récemment un exemple ([3]).

Cette distinction entre les *deux* problèmes d'exploitation disparaît si l'on est assuré de connaître, pour la loi expérimentale, une représentation qui exprimerait, avec une fidélité si grande toutes les nuances du document expérimental qu'on pourrait, de cette représentation même, traitée comme parfaite, déduire, *directement*, quelque conséquence que ce soit, avec le maximum de sécurité. Ce serait le cas si l'on savait exprimer pratiquement la clause de régularité à laquelle obéit toute loi physique ([4]). C'est aussi, sans doute, ce qu'espéraient implicitement, mais en vain, les auteurs de procédures très générales dont la méthode des *moindres carrés* est le type.

Contrairement à une opinion très répandue, cette méthode a reçu, en soi, une justification mathématique complète ([5]), mais son application à la physique repose sur une transposition que ne pourraient accepter les physiciens, de sorte que, s'ils s'en servent, c'est à cause de sa commodité. Elle présente pourtant, *a priori*, l'avantage de ne faire jouer que des algorithmes très neutres et surtout de ne reposer que sur *l'ensemble* des mesures.

Supposons que la loi représentative adoptée soit ce polynome

$$Y = a + bx + cx^2 + dx^3, \qquad (1)$$

et, pour simplifier, supposons équidistantes les abscisses des points expérimentaux, l'équidistance étant prise pour unité. L'application de la méthode conduit à écrire les quatre équations en a, b, c, d :

$$(2)\quad \left\{ \begin{array}{l} a\sum x_i^0 + b\sum x_i + c\sum x_i^2 + d\sum x_i^3 = \sum y_i, \\ a\sum x_i + b\sum x_i^2 + c\sum x_i^3 + d\sum x_i^4 = \sum x_i y_i \\ a\sum x_i^2 + b\sum x_i^3 + c\sum x_i^4 + d\sum x_i^5 = \sum x_i^2 y_i, \\ a\sum x_i^3 + b\sum x_i^4 + c\sum x_i^5 + d\sum x_i^6 = \sum x_i^3 y_i. \end{array} \right.$$

Mais on aurait pu, sans se référer à aucun principe pseudo-physique, poser *a priori* ce système d'équations, comme étant une manière très naturelle de relier aux données les coefficients cherchés, car on considère les données prises dans leur ensemble, en leur appliquant, par les moments xy, x^2y, x^3y, des procédures bien neutres pour analyser leur structure en décelant progressivement les particularités. La minimisation des carrés des écarts qui se trouve réalisée sans avoir été cherchée, devient une simple propriété curieuse, dont on n'a à tirer aucune conséquence physique, ni surtout philosophique. De même, le calcul des développements orthogonaux, revient à appliquer, sous une forme intégrale, un principe de minimisation de carrés d'écarts, dont, en fait, on n'a jamais à tirer parti ([6]).

Les choses étant ainsi vues, il est suggéré de suivre la même marche en poussant plus loin et, renonçant à toute considération de moindres carrés, en calculant des moments $x^{\alpha_1}y$, $x^{\alpha_2}y$, $x^{\alpha_3}y$, les α étant des nombres non nécessairement entiers, pouvant correspondre à une meilleure analyse de la fonction expérimentale : il est vraisemblable, en effet, que la suite xy, x^2y, x^3y, avec les exposants 1, 2 et 3, finirait par faire jouer un rôle privilégié trop important aux abscisses élevées.

Allons plus loin encore. Introduisons un nombre notable de moments du type $x^{\alpha}y$. L'équation (2) est remplacée par une autre, contenant un nombre notable d'équations pour les quatre inconnues a, b, c, d. On leur appliquera la même procédure, sauf que les éléments ne seront plus des puissances des x_i. On peut espérer que, par le jeu des sommes $\sum$, les irrégularités expérimentales seront de plus en plus étouffées, ce qui nous rapprocherait, de plus en plus, de la représentation parfaite dont nous avons besoin pour exploiter aisément, dans toutes ses conséquences, notre registre de données expérimentales.

Il est vrai qu'il nous manque encore quelque chose. C'est que, généralement, dans le développement (1), trop simple puisqu'il tient la place d'une série, chacun des coefficients est déterminé comme si les quatre termes étaient suffisants. Nous avons montré ([7]), et constamment confirmé, qu'il

suffisait d'adjoindre à ce développement deux ou trois termes supplémentaires, *non pas* déterminés comme les précédents, ce qui ne pourrait plus se faire avec précision, mais posés *a priori* tels, qu'ils continuent à peu près l'*allure* de l'ensemble (a, b, c, d).

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) *Cf.* l'étude synthétique présentée dans *Nucleus*, 4, n° 4, 1963, p. 315.

(2) P. Vernotte, *Congrès de Physique*, Turin, 1957, n° 1 del suppl. al Vol. 6, 10e série, del *Nuovo Cimento*, p. 428-429.

(3) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4825.

(4) Le calcul méthodique est actuellement impossible. *Cf.* l'article de *Nucleus*.

(5) *Cf.* aussi *J. Phys. Rad.*, 7e série, 9, 1938, p. 38 S.

(6) Sauf si l'on use de développements limités. Cf. *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3331.

(7) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 55; 224, 1947, p. 32.

(29, *avenue Félix-Faure, Paris*, 15e.)

ULTRASONS. — *Variation de l'absorption de l'énergie ultrasonore dans quelques solutions en cavitation en fonction de la concentration.* Note (*) de MM. **Maurice Degrois**, **Berdj Badilian** et **Pietro Baldo**, présentée par M. René Lucas.

Nous montrons que le phénomène de relaxation de la cavitation de gaz et de la cavitation de vapeur permet de caractériser l'absorption de l'énergie ultrasonore par des solutions de nature et de concentration déterminées lorsque celles-ci sont soumises à la cavitation.

Introduction. — Nous avons décrit antérieurement [(1), (2)], un phénomène de relaxation de la cavitation de gaz et de la cavitation de vapeur qui apparaissait dans des liquides soumis à un rayonnement ultrasonore de fréquence 1 MHz, dans certaines conditions de puissance et de température.

Nous présentons maintenant une application nouvelle du phénomène de relaxation pour mettre en évidence l'absorption de l'énergie ultrasonore et le comportement des solutions vis-à-vis de la cavitation. Nous nous appuyons pour cela sur l'un des paramètres caractéristiques de la relaxation : la température de passage de la cavitation de gaz à la cavitation de vapeur T_p à énergie ultrasonore émise constante, nous pourrions d'ailleurs prendre n'importe quel autre paramètre caractéristique comme variable car nous avons vérifié que les résultats restaient identiques dans tous les cas.

Conditions des expériences. — Nous avons utilisé un générateur ultrasonore de fréquence 1 MHz et une cuve de traitement dont la description a été donnée antérieurement (1). Pour les diverses solutions employées et les conditions de traitement données, les températures de passage à la cavitation de vapeur T_p sont rapportées à celle de l'eau qui a été fixée à 58°C afin qu'on puisse traiter les solutions dont la température de passage est comprise entre 30 et 80°C. Avant d'effectuer les mesures de T_p, il faut attendre plusieurs minutes pour que la température soit stabilisée; il est nécessaire également d'effectuer pour chaque solution, l'accord en fréquence à la température considérée.

A la température T_p de l'eau correspondent les conditions expérimentales suivantes : volume, 35 cm^3; puissance ultrasonore, 24 W; ces valeurs ont été adoptées pour le traitement des diverses solutions. Le volume a été choisi faible de façon à obtenir rapidement l'équilibre thermique. On a d'ailleurs constaté que le volume, le type de cuve ou la puissance ne modifiaient pas les résultats.

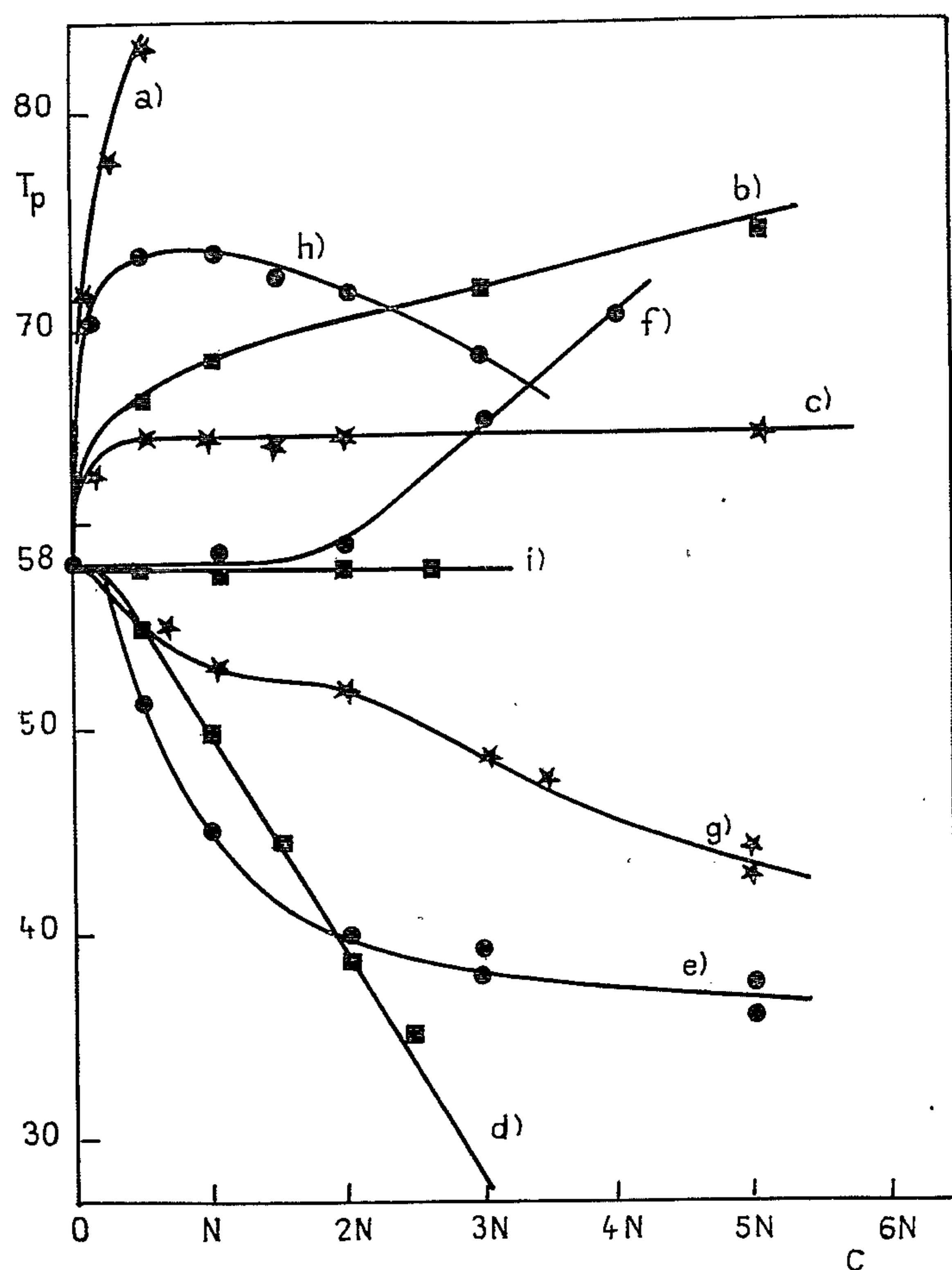
Résultats. — Lors d'une étude sur quelques solutions aqueuses on a pu constater que :

a. les solutions acides présentent une température de passage T_p supérieure à celle de l'eau (courbes *a*, *b* et *c*);

b. les solutions salines présentent une température de passage T_p inférieure à celle de l'eau, sauf le fluorure d'ammonium à partir de la concentration 2 N (courbes *d*, *e* et *f*);

c. les solutions basiques, NaOH, NH_4OH, ... présentent une forte diminution de T_p avec l'augmentation de la concentration (courbe *g*);

d. les alcools et l'acétone ont une température de passage T_p supérieure à celle de l'eau, sauf l'alcool méthylique (courbes *h* et *i*).



Variation de la température de passage
à la cavitation de vapeur T_p exprimée en degrés celsius
en fonction de la concentration C de la solution.
a, acide acétique; *b*, acide nitrique; *c*, acide sulfurique; *d*, iodure de potassium; *e*, chlorure de sodium; *f*, fluorure d'ammonium; *g*, soude; *h*, alcool méthylique; *i*, alcool éthylique.

(Pour ces solutions, au-dessus des concentrations 2 à 3 N dans les conditions de traitement fixées, il est d'ailleurs difficile d'observer des passages à la relaxation car les durées des états deviennent trop brèves.)

Interprétation des résultats. — Au moment du passage à la cavitation de vapeur, dans les conditions qui permettent la relaxation, on

peut écrire en première approximation la relation

$$\Delta p = p_0 - p_v = \pm \sqrt{2\rho I V} \quad (1)$$

où Δp est la pression ultrasonore dans le liquide, p_0 la pression statique (pression atmosphérique par exemple), p_v la tension de vapeur du liquide, ρ la masse spécifique du liquide, I la densité de puissance ultrasonore et, V la vitesse du son dans le milieu.

Lorsqu'on change la nature ou la concentration (C) de la solution, ρ, I, V, p_v varient. Pour chaque solution, le problème consiste donc à déterminer leur variation en fonction de la concentration, et en se basant sur la relation (1), à prévoir le sens de la variation de la température de passage à la relaxation T_p liée à p_v. L'étude du sens de la variation de T_p est effectuée en écrivant la relation (1) sous la forme

$$p_v + \Delta_p = p_0 = \text{Cte}. \quad (2)$$

Puisque la variation de la concentration de la solution entraîne celle de p_v ou de Δp, ou bien de ces deux facteurs en même temps, leur somme doit en tous cas rester constante.

Les possibilités suivantes peuvent donc se présenter :

A. *La variation de p_v en fonction de la concentration est négligeable vis-à-vis de celle de Δp.* — C'est le cas dans la plupart des solutions de sel. Seul le sens de variation de Δp est donc à considérer et par suite les trois cas suivants peuvent se présenter.

α. *Δp augmente avec la concentration.* — C'est le cas le plus fréquent car dans l'expression $\Delta p = \pm \sqrt{2\rho I V}$, ρ et V augmentent généralement avec la concentration. Le plus souvent aussi I diminue par suite de l'accroissement de la viscosité de la solution, mais sa diminution reste insuffisante pour compenser l'augmentation de ρ et V. Par conséquent puisque Δp augmente et que $p_v + \Delta p$ doit rester constant, il faut diminuer p_v, c'est-à-dire la température de la solution. Ainsi le passage à la relaxation se produira à une température d'autant plus faible que la concentration de la solution sera plus forte, et pour ces solutions, la température de passage T_p sera toujours inférieure à la température de passage de l'eau.

β. *Δp diminue quand la concentration augmente.* — Dans ce cas, il faut que p_v augmente et le passage à la relaxation a lieu à une température T_p supérieure à celle de l'eau (FNH_4 à partir de la concentration 2 N).

γ. *Δp est constant.* — L'augmentation de ρ et V compense la diminution de I. Cette compensation peut avoir lieu à toutes les concentrations, ou à partir de certaines concentrations (SO_4H_2-FNH_4).

B. *La variation de p_v n'est pas négligeable devant celle de Δp.* — C'est le cas des mélanges eau-alcools, eau-acétone, solutions d'acides, etc. Deux possibilités peuvent se présenter selon le sens de variation de p_v : p_v augmente ou p_v diminue quand la concentration croît. La même discussion est

alors à effectuer, selon que Δp augmente, diminue ou reste constant lorsque la concentration augmente.

CONCLUSIONS. — Toutes les courbes telles que celles représentées sur la figure sont faciles à interpréter. Étant donné que ρ et V sont indépendants de la valeur de la cavitation, la variation de T_p peut caractériser le comportement d'une solution vis-à-vis de la cavitation. Ainsi, à énergie ultrasonore égale émise dans une solution, la solution qui absorbera le moins d'énergie lorsqu'elle sera en cavitation sera celle pour laquelle la valeur de T_p sera la plus faible à produit ρV constant. Cette méthode nous permet donc de comparer le pouvoir cavitant ou absorbant des solutions ou des solvants purs, car certains paramètres caractéristiques du phénomène de relaxation peuvent servir d'élément de comparaison. Enfin, nous avons également là une méthode nouvelle permettant la mesure relative de la densité de puissance acoustique dans les liquides ultrasonnés en cavitation.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) M. DEGROIS et B. BADILIAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 231.
(2) M. DEGROIS et B. BADILIAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1213.

(I. N. R. A., Laboratoire de Biochimie et Physicochimie des Céréales au C.E.R.D.I.A. 91-Massy.)

MAGNÉTISME. — *Sur la variation de la susceptibilité magnétique des corps purs au voisinage de leur point de Curie.* Note (*) de M. **Gérard Develey**, transmise par M. Louis Néel.

Au voisinage du point de Curie T_c, la susceptibilité magnétique des corps purs obéissant à la loi $(1/\chi)^{3/4} = p(T - T_c)$, nous établissons la relation $C(T_c)^{1/3}(p)^{4/3} = q$ où q ne dépend que du spin et de la nature du réseau. Nous comparons les valeurs théoriques et expérimentales de q pour le nickel et le fer.

Au voisinage du point de Curie ferromagnétique, la susceptibilité magnétique peut être représentée par un développement en série [1] :

$$\chi = \frac{Ng^2\mu^2 S(S+1)}{3kT} \sum_{m=0}^{\infty} a_m x^m$$

et la recherche d'une représentation de la forme

$$(1) \qquad \left(\frac{1}{\chi}\right)^n = p(T - T_c)$$

conduit, par l'intermédiaire de l'approximant de Padé P_3^3 [2], à représenter la variation de susceptibilité par

$$(2) \qquad \chi = \frac{Ng^2\mu^2 S(S+1)\, x_c}{3Jt} \left\{ \frac{(1 - A_1 t)(1 - A_2 t)(1 - A_3 t)\, B_1 B_2}{(1 - t)(1 - B_1 t)(1 - B_2 t)\, A_1 A_2 A_3} \right\}^{\frac{4}{3}},$$

où $t = T/T_c$, $x_c = J/kT_c$; A_1, A_2, A_3, B_1, B_2 sont des coefficients numériques dépendant du spin et de la nature du réseau.

En prenant pour n la valeur 3/4 et pour constante de Curie, $C = [Ng^2\mu^2 S(S+1)]/3k$ on établit la relation

$$CT_c^{\frac{1}{3}} p^{\frac{4}{3}} = t \left\{ \frac{(1 - B_1 t)(1 - B_2 t)\, A_1 A_2 A_3}{(1 - A_1 t)(1 - A_2 t)(1 - A_3 t)\, B_1 B_2} \right\}^{\frac{4}{3}} = q$$

déjà indiquée par L. Néel [3].

Les valeurs de q calculées au point de Curie pour différents spins et différents réseaux sont portées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Spin S.						
Réseau.	$\frac{1}{2}$.	1.	$\frac{3}{2}$.	2.	$\frac{5}{2}$.	10.	∞.
Cubique simple	0,687	0,857	0,904	0,936	0,952	0,988	0,991
Cubique centré	0,749	0,903	1,014	1,036	1,050	1,073	1,076
Cubique faces centrées	0,821	0,946	1,005	1,016	1,052	1,088	1,086

A partir des expériences faites sur le fer et sur le nickel au voisinage de leur point de Curie [4] on peut déterminer les valeurs expérimentales

de q. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II, pour lequel on a : pour le nickel, $S = 1/2$ et 0,604 μ_B/atome; pour le fer, $S = 3/2$ et 2,218 μ_B/atome.

TABLEAU II.

	$\frac{1}{n}$.	p.	T_c.	q.
Nickel.........	1,32	13,97	631	1,109
Fer...........	1,33	3,26	1,042	1,218

Il faut encore tenir compte de la variation thermique de l'intégrale d'échange. Si l'on admet que $J = J_0(1 + \gamma T)$ avec $\gamma T_c = -0,146$ pour le nickel et $\gamma T_c = -0,34$ pour le fer ([5]), les valeurs vraies q_0 sont obtenues par la relation

$$q_0 = q(1 + \gamma T_c)^{\frac{4}{3}},$$
$$q_0 = 0,90 \quad \text{pour le nickel,}$$
$$q_0 = 0,700 \quad \text{pour le fer.}$$

L'accord est satisfaisant pour le nickel, alors que pour le fer la valeur expérimentale de q_0 est faible, mais il ne faut pas oublier que la valeur $\gamma T_c = -0,34$ est peu sûre.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) G. S. RUSHBROOKE et P. J. WOOD, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 257.
(2) J. GAMMEL, W. MARSHALL et L. MORGAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 275, 1963, p. 257.
(3) L. NÉEL, *Comm. Soc. Franç. Phys.*, Grenoble, 5 décembre 1963.
(4) G. DEVELEY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4951.
(5) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 8, 1937, p. 237.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Institut Polytechnique, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Champ et gradient de champ dans le plan d'antisymétrie d'un prisme magnétique à faces parallèles.* Note (*) de MM. **Bernard Carricaburu**, **Henri Dedieu** et **Pierre Gautier**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Travail préliminaire à l'étude des propriétés optiques d'un spectromètre des vitesses électroniques décrit ailleurs. Le champ et le gradient de champ nécessaires pour la dioptrique des premier et deuxième ordres du système dispersif de ce spectromètre sont calculés en admettant qu'il s'agit d'un problème plan et que la perméabilité du fer est infinie. L'accord avec les mesures expérimentales est satisfaisant.

1. Ce travail a été entrepris pour étudier les propriétés optiques d'un spectromètre des vitesses électroniques décrit ailleurs ([1]). L'élément dispersif de ce spectromètre est un « prisme à faces parallèles » constitué par deux pièces polaires P_1 et P_2 en fer doux, d'épaisseur $2h$, séparées par un entrefer de largeur $e \ll 2h$, et incluses dans un circuit magnétique créant dans l'entrefer un champ sensiblement uniforme de direction

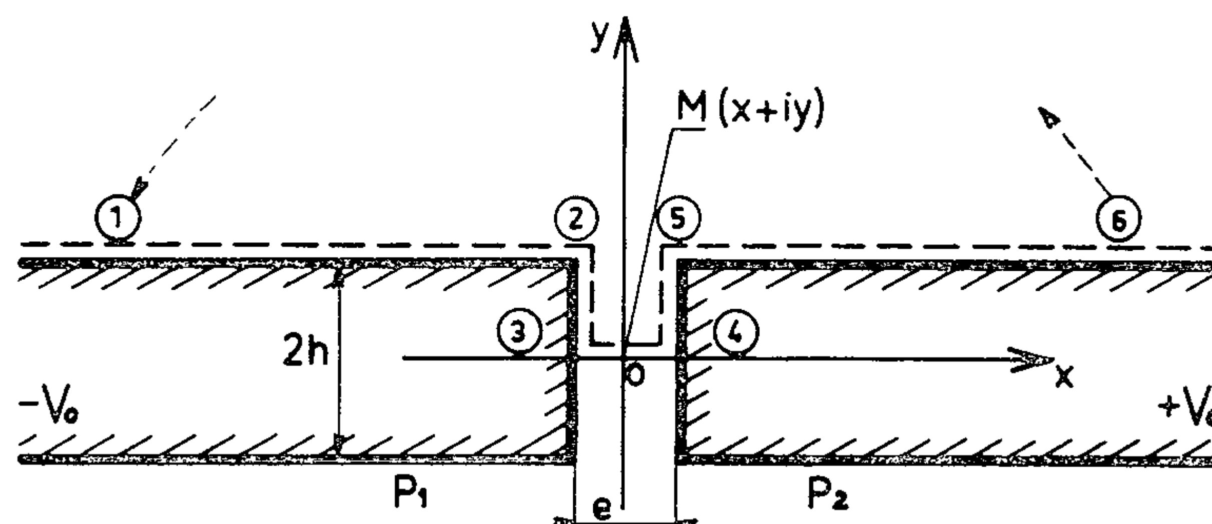


Fig. 1 *a*.

moyenne parallèle à Ox (*fig.* 1 *a*). Pour calculer le long de l'axe Oy la répartition du champ **B** perpendiculaire à cet axe, nous faisons les deux hypothèses suivantes : *a.* la longueur des pièces polaires perpendiculairement au plan de la figure 1 *a* est infinie (le problème est cylindrique); *b.* la perméabilité du fer est infinie (les faces polaires sont des équipotentielles magnétiques).

2. Cela posé, désignons respectivement par $E(k, \zeta)$ et $F(k, \zeta)$ les intégrales elliptiques de seconde et de première espèces mises sous la forme canonique de Legendre ([2]). La transformation de Schwarz :

$$z = \left(\frac{e}{2}\right)\frac{E(k, \zeta)}{E(k, 1)}, \tag{1}$$

fait correspondre le contour (1), (2), ..., (6) du plan $z = x + iy$ (*fig.* 1 *a*) à l'axe $\omega\xi$ du plan $\zeta = \xi + i\eta$. Le module $k < 1$ est lié à l'épaisseur réduite $2h/e$ des pièces polaires par l'équation

$$F(\sqrt{1-k^2}, 1) - E(\sqrt{1-k^2}, 1) = \frac{2h}{e} E(k, 1). \tag{2}$$

Les équipotentielles et les lignes de champ sont transformées dans le plan ζ en un faisceau de coniques homofocales de foyers -1 et $+1$

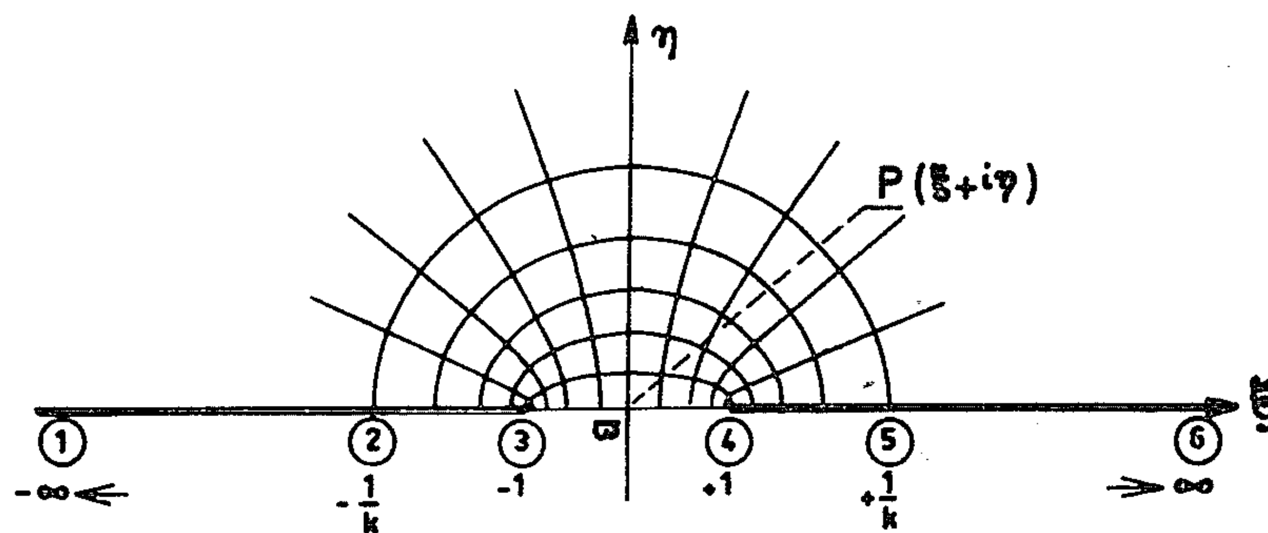


Fig. 1 *b*.

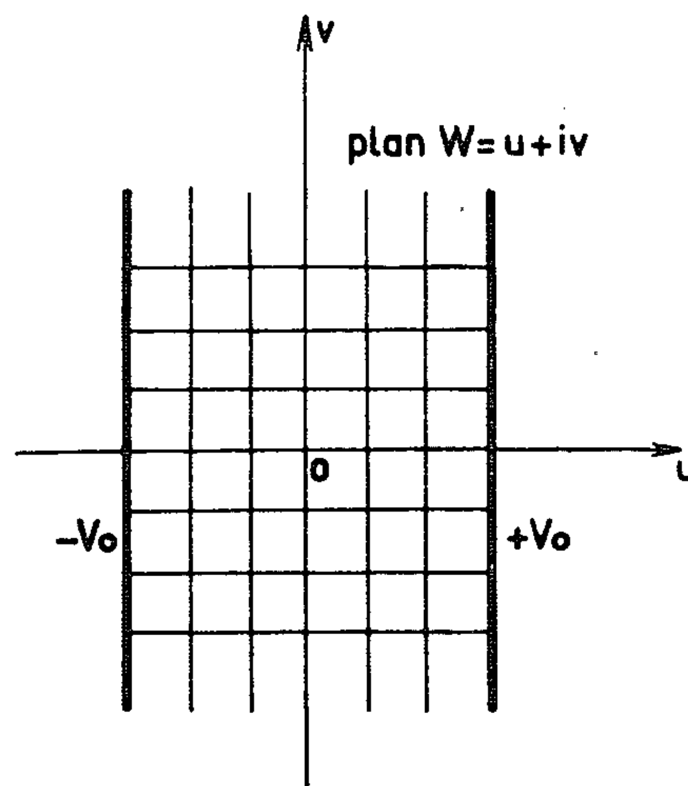


Fig. 1 *c*.

(*fig.* 1 *b*). On passe à un quadrillage régulier dans le plan $w = u + iv$ et l'on porte les faces polaires aux potentiels $\pm V_0$ (³) par la transformation

$$\zeta = -\cos\pi\left(\frac{w + V_0}{2V_0}\right). \tag{3}$$

Le champ magnétique complexe a pour expression

$$B = B_x + iB_y = -\frac{1}{\left(\frac{dz}{d\zeta}\right)^*\left(\frac{d\zeta}{dw}\right)^*} = -\frac{4V_0}{\pi e}\frac{E(k, 1)}{\sqrt{1 - k^2\zeta^2}}. \tag{4}$$

Le long de Oy, il se réduit à sa composante réelle, soit en valeur relative

$$b = \frac{B_x}{B_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + k^2\eta^2}}, \tag{5}$$

où

$$B_0 = -\frac{4V_0}{\pi e} E(k, 1) \tag{6}$$

désigne le champ au centre O de l'entrefer.

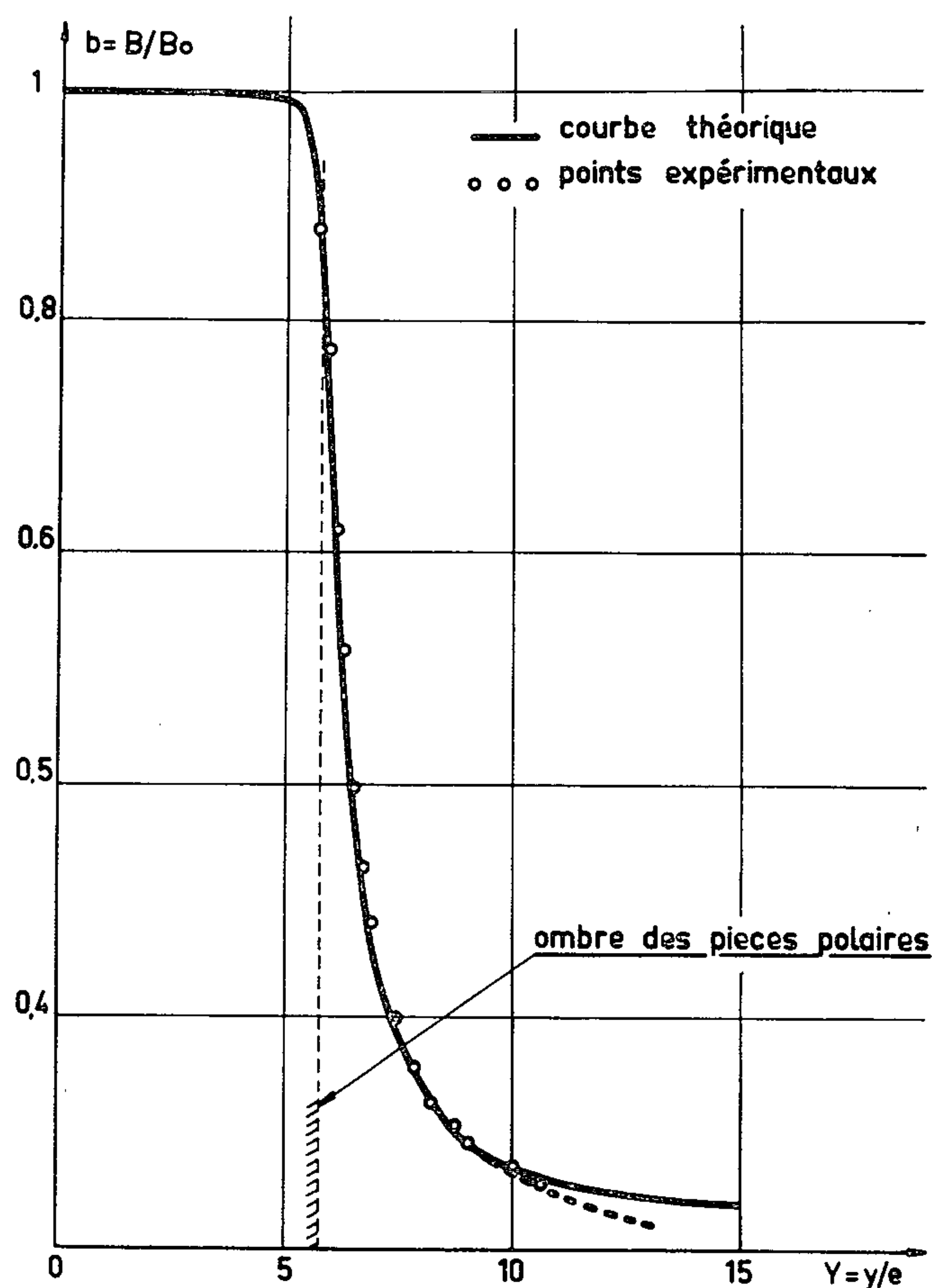


Fig. 2.

On en déduit l'expression intégrale de $Y = y/e$ en fonction de b le long de Oy, ainsi que le gradient de champ db/dY :

$$Y = \frac{y}{e} = \frac{1}{2E(k, 1)} \int_b^1 \frac{d\beta}{\beta^2 \sqrt{(1-\beta^2)[1-(1-k^2)\beta^2]}}, \tag{7}$$

$$\frac{db}{dY} = -2E(k, 1)\, b^2 \sqrt{(1-b^2)[1-(1-k^2)b^2]}. \tag{8}$$

Comme on a $b = B_x/B_0 \leq 1$, on peut exprimer l'intégrale de (7) en fonction des intégrales elliptiques E et F. On trouve, compte tenu de (2) :

$$\frac{y}{e} = \frac{h}{e} + \frac{1}{2E(\sqrt{1-k^2}, 1)} \left\{ \frac{1}{b} \sqrt{(1-b^2)[1-(1-k^2)b^2]} + E(\sqrt{1-k^2}, b) - F(\sqrt{1-k^2}, b) \right\}. \tag{9}$$

Ces équations répondent au problème posé. Leur solution numérique a été obtenue sur l'ordinateur I. B. M. 7044 de l'Institut de Calcul numérique de l'Université de Toulouse.

3. Dans le spectromètre étudié, on a $2h = 15$ mm, $e = 1,3$ mm ($h/e = 5,76...$) : l'équation (2) résolue par voie itérative à l'aide de développements des intégrales elliptiques complètes ([4]), limités aux termes en k^2, a donné pour k la valeur $k_0 = 1,978.10^{-8}$. La substitution de k_0 dans (9) nous a permis de tabuler le champ sur l'axe Oy. Pour cela on utilise les développements limités ([5]) ($b = \sin\varphi$) :

$$(10)\quad \begin{cases} E(\sqrt{1-k^2}, b) = \sin\varphi + \frac{1}{2}\left[-\sin\varphi + \ln\left(\frac{1+\sin\varphi}{\cos\varphi}\right)\right]k^2 + \ldots, \\ F(\sqrt{1-k^2}, b) = \ln\left(\frac{1+\sin\varphi}{\cos\varphi}\right) - \frac{1}{4}\left[\frac{\sin\varphi}{\cos^2\varphi} - \ln\left(\frac{1+\sin\varphi}{\cos\varphi}\right)\right]k^2 + \ldots, \end{cases}$$

La courbe en trait plein de la figure 2 représente la répartition du champ ainsi obtenue. Les petits cercles sont les points expérimentaux obtenus par mesure directe de B dans le spectromètre à l'aide d'une sonde de Hall. On voit que l'accord est très satisfaisant jusqu'à une distance du bord des pièces polaires égale à environ quatre fois la largeur de l'entrefer, à partir d'où l'hypothèse (*a*) semble ne plus être légitime.

4. La très faible valeur de k correspondant à ce problème nous a conduits à rechercher la forme limite de (7) et (8) pour $k \to 0$. A partir de (9) et (10) on obtient les expressions simples suivantes :

$$(11)\quad Y = \frac{y}{e} = \frac{h}{e} + \frac{1}{\pi}\left[\frac{1}{b} + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1-b}{1+b}\right)\right],$$

$$(12)\quad \frac{db}{dY} = -\pi b^2(1-b^2),$$

qui correspondent à $h \to \infty$ ([6]). Dans notre cas, ces expressions donnent les mêmes résultats, à 1/1000 près, que les expressions complètes, ce qui montre que pour $e \leq h/10$ le champ de fuite ne dépend plus de l'épaisseur $2h$ des pièces polaires.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

([1]) Ch. Fert et F. Pradal, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 244; F. Pradal, *Thèse*, Toulouse, 1959.

([2]) R. Deltheil, *Compléments de Mathématiques générales*, Baillière, Paris, 1954, II, p. 10.

([3]) $V_0 = 2\pi \times 10^{-7}$ NI, où NI est le nombre d'ampères-tours magnétisants.

([4]) Paul F. Byrd et Morris D. Friedman, *Handbook of Elliptic Integrals for Engineers and Physicists*, Springer Vlg. Berlin, 1954, p. 297.

([5]) *Ibid.*, p. 299.

([6]) *Cf.* E. Durand, *Electrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 343.

(*Faculté des Sciences de Toulouse, Laboratoire de Physique du Solide et Laboratoire de Physique mathématique,*
118, *route de Narbonne*, 31-*Toulouse.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mesure de la phase synchrone dans un accélérateur à ions.* Note (*) de M. **Daniel Boussard**, présentée par M. Louis de Broglie.

La phase synchrone Φ_0 est une caractéristique importante d'un accélérateur utilisant un champ haute fréquence. Du fait du groupement en phase autour de la particule synchrone, Φ_0 est également la phase du paquet d'ions, par rapport au champ radiofréquence, lorsqu'il traverse la dernière coupure accélératrice.

Pour mesurer Φ_0, la méthode la plus évidente consiste donc à observer sur l'écran oscillographe à double voie, d'une part un signal repré-

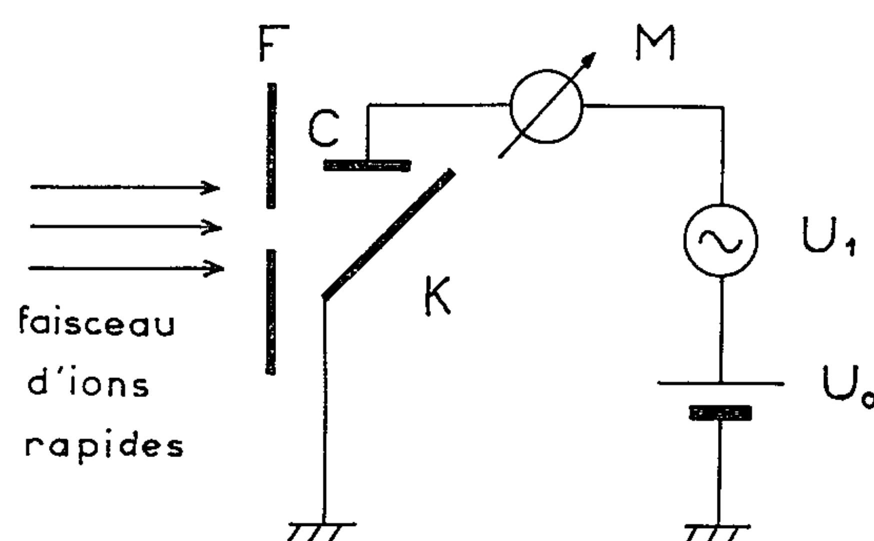


Fig. 1.

sentant le courant de sortie de la machine, d'autre part la tension H. F. d'accélération. Mais plusieurs difficultés se présentent alors :

La cage de Faraday qui reçoit le faisceau doit avoir une bande passante considérable (plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mégahertz). C'est dire que la résistance de charge doit être très faible (quelques dizaines d'ohms) et corrélativement la sensibilité de l'ensemble est nécessairement médiocre.

De même, l'oscillographe doit présenter deux qualités contradictoires : très large bande passante et grande sensibilité.

D'autre part, lorsque la fréquence du champ accélérateur varie, il est impossible d'observer directement la sinusoïde de référence.

Nous proposons un dispositif qui permet de s'affranchir de ces difficultés. Son originalité réside dans l'emploi d'une technique d'échantillonnage (qui allie une grande bande passante et une bonne sensibilité) non pas sur le signal issu de la cage de Faraday, mais directement sur le faisceau d'électrons secondaires éjectés d'une cible bombardée par les ions rapides. Les électrons secondaires, de faible énergie (quelques dizaines d'électron-volts) sont, en effet, beaucoup plus maniables que le faisceau primaire d'ions.

Principe. — Le faisceau d'ions rapides est diaphragmé par une fente F (*fig.* 1) et atteint une cible K inclinée à 45° par rapport au plan de la fente. Les électrons secondaires issus de cette cible peuvent être recueillis par un collecteur C placé à faible distance de la trace du faisceau sur K. Le collecteur est polarisé par une tension continue négative U_0 superposée à une tension haute fréquence d'amplitude U_1, tension que nous supposerons pour l'instant synchrone avec le champ accélérateur principal.

Un courant sera mesuré par M lorsque les deux conditions suivantes seront remplies simultanément :

a. le paquet d'ions donne naissance à des électrons sur K (avec un retard négligeable, de l'ordre de 10^{-11} s);

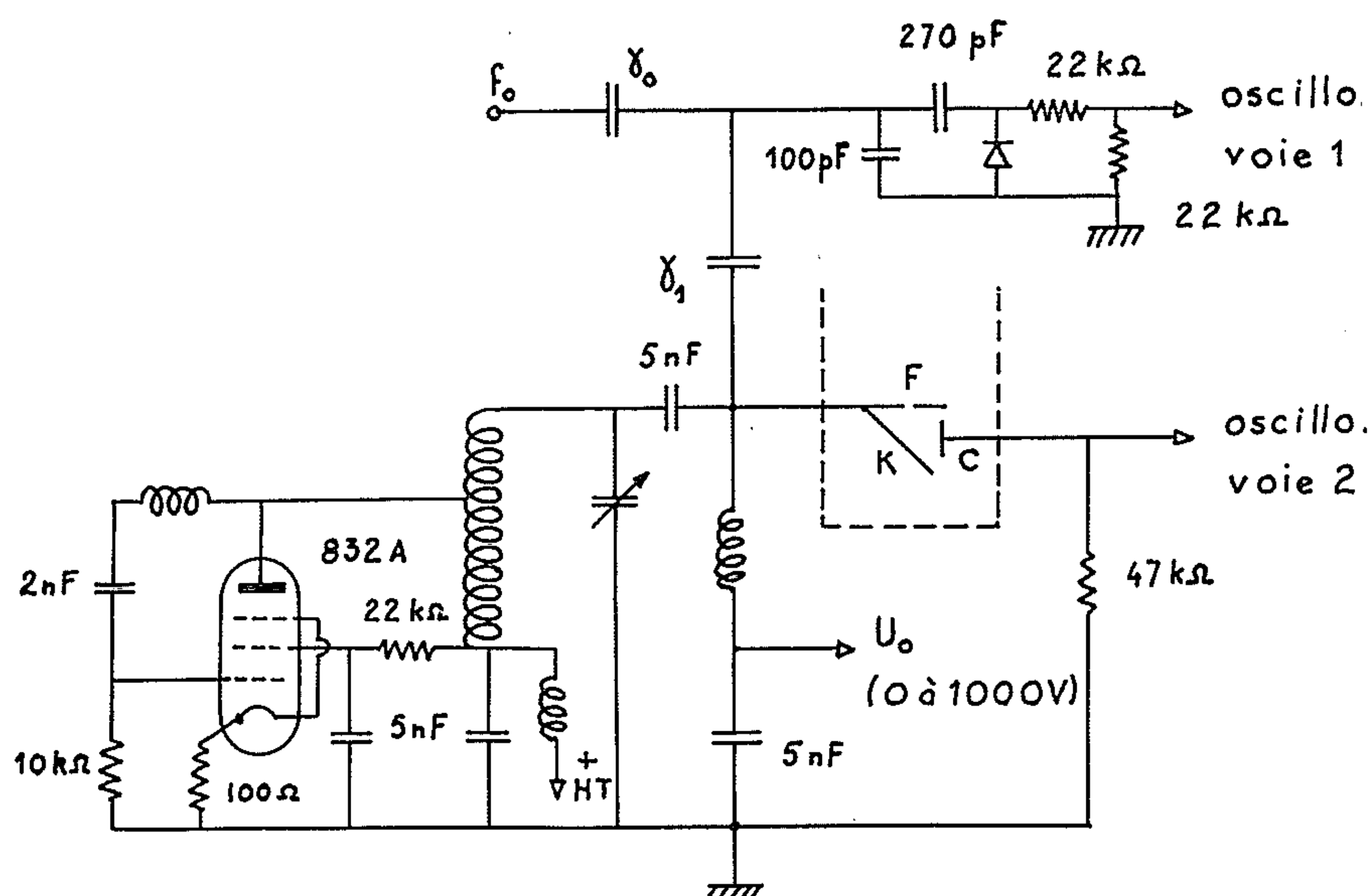


Fig. 2.

b. la diode constituée par K et C est polarisée convenablement.

Si les tensions U_0 et U_1 sont peu différentes (avec, toutefois, $U_1 > U_0$), la diode ne sera ouverte que pendant une très faible fraction de la période. Si, de plus, la diode est, soit bloquée, soit en régime de saturation, l'indication de M sera proportionnelle au courant d'ions incident au moment de l'ouverture. En effet, les ions, à la sortie de l'accélérateur, sont quasi monocinétiques et, par suite, le coefficient d'émission secondaire peut être considéré comme constant. Il ne reste plus qu'à faire varier la phase de U_1 par rapport à la tension d'accélération principale pour reconstituer la forme du paquet d'ions. Nous avons ainsi transposé par échantillonnage la courbe à observer dans le domaine des fréquences basses.

L'énergie cinétique des électrons secondaires est de l'ordre d'une dizaine d'électron-volts, de sorte que la saturation se produit pour des tensions relativement faibles (50 V avec notre appareillage). En choisissant des

tensions U_0 et U_1 élevées, on cumulera les avantages : régime de saturation, temps d'ouverture court et temps de transit des électrons négligeable.

Pour mesurer Φ_0, il est également nécessaire de reconstituer la sinusoïde de référence par une opération de même nature que l'opération d'échantillonnage, c'est-à-dire non linéaire.

Appareillage. — Pour faire varier commodément la phase de U_1 par rapport à la tension accélératrice de fréquence f_0, il suffit que U_1 ait une fréquence f_1 légèrement différente de f_0. Le signal utile possède alors la fréquence du battement $f_0 - f_1$. (On choisira toujours $f_0 > f_1$ pour que le sens positif de l'axe des temps soit conservé sur l'écran de l'oscilloscope.)

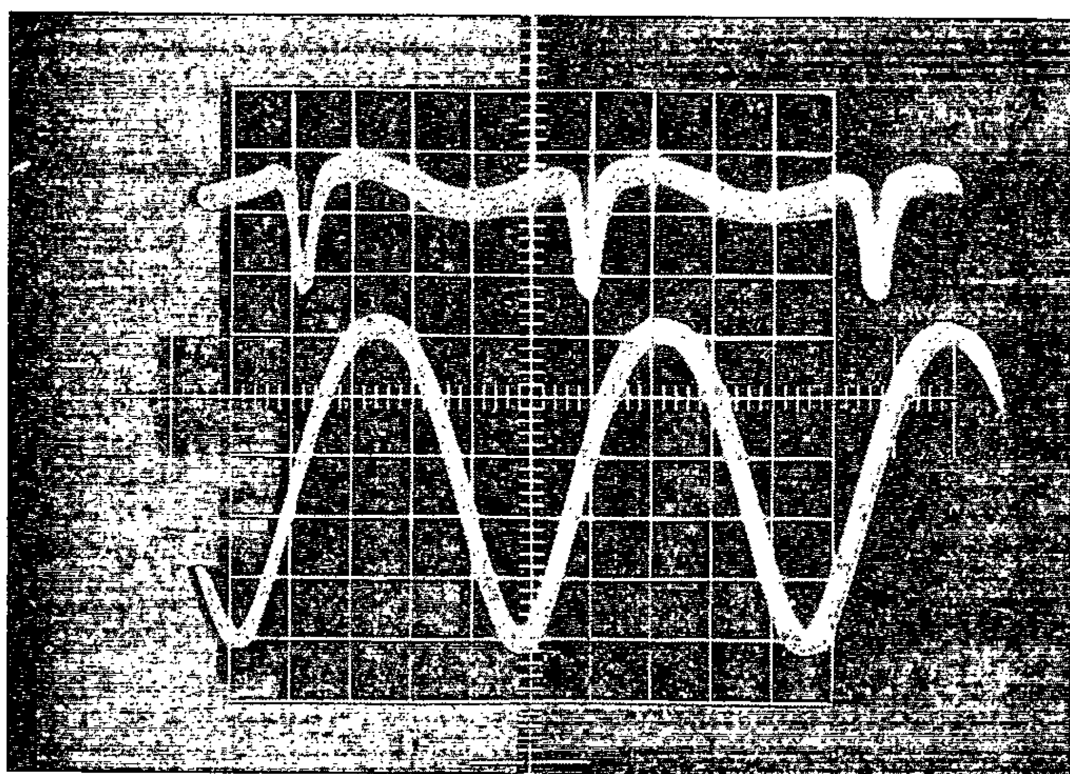


Fig. 3.

Il est alors très simple d'obtenir également la sinusoïde de référence en faisant battre U_1 et une tension de fréquence f_0.

Notre appareillage est destiné à la mesure de Φ_0 dans le cas d'un prototype d'accélérateur linéaire à ions lourds, de fréquence $f_0 = 20$ MHz et dont l'énergie de sortie vaut 200 keV avec des ions He^+ (1). La largeur du spectre d'énergie n'excède pas 20 keV, de sorte que le dégroupement du paquet d'ions entre la dernière coupure et la cible est négligeable.

La tension U_1, de l'ordre de 1000 V, est produite par un oscillateur de puissance utilisant une pentode (832 A) dans un montage classique (*fig.* 2). La réaction entre circuit oscillant d'anode et grille de commande est inductive. Nous fixons la fréquence de battement à une valeur de l'ordre de 10 kHz pour éviter la synchronisation de l'oscillateur local sur la fréquence f_0.

Pour découpler efficacement le circuit de mesure, schématisé par M, des tensions relativement élevées U_0 et U_1, on emploie la disposition de la figure 2. C'est maintenant l'ensemble F — K qui est polarisé par U_0

et U_1, ce qui ne change pas le fonctionnement de la diode. Le courant détecté traverse la résistance de charge (47 kΩ) et donne à ses bornes une tension appliquée à l'une des voies de l'oscilloscope.

La cible K est en aluminium, choisi pour son coefficient d'émission secondaire élevé. Compte tenu de la distance moyenne entre K et C (4 mm) et des tensions U_0 et U_1 employées, le temps de transit des électrons est de l'ordre de 3.10^{-10} s, valeur négligeable par rapport à la période du champ accélérateur.

Les sondes capacitives γ_0 et γ_1 recueillent les signaux de fréquence f_0 et f_1 (*fig.* 2) qui s'ajoutent dans le condensateur de couplage (100 pF). La détection parallèle fait alors apparaître le signal de référence, de fréquence $f_0 - f_1$ qui est appliqué à l'autre voie de l'oscilloscope. Si les tensions de fréquence f_0 et f_1 aux bornes du condensateur de couplage ont des amplitudes voisines, le signal détecté est constitué de demi-sinusoïdes (*fig.* 3), ce qui permet un pointage précis de la phase de référence. Les éléments passifs de l'ensemble de détection sont choisis de sorte que le déphasage introduit par ce circuit soit négligeable. On peut également signaler que les liaisons à l'oscillographe se font au moyen d'atténuateurs compensés pour réduire les capacités parasites.

Résultats. — La photographie de la figure 3 montre un oscillogramme obtenu au moyen de l'appareillage décrit ci-dessus. La courbe supérieure représente la forme des paquets d'ions. Les pics qu'on y observe sont négatifs, puisqu'il s'agit, en fait, d'un courant électronique. La courbe inférieure fournit la référence de phase. On peut alors mesurer Φ_0 avec une précision de l'ordre de quelques degrés. Ainsi, la phase synchrone optimale de notre accélérateur se situe à — 26°.

La forme des paquets d'ions, qui permet de connaître l'émittance axiale du faisceau est obtenue de façon approximative puisque l'angle d'ouverture de la diode n'est pas nul. Toutefois, on constate expérimentalement que l'appareillage permet de mettre en évidence des formes de paquets plus complexes (à plusieurs pics) obtenues pour certains régimes de fonctionnement de l'accélérateur.

En conclusion, cette méthode simple à mettre en œuvre permet une détermination précise de Φ_0. Elle peut s'adapter à d'autres types de machines : accélérateurs à protons de type Alvarez ou même machines circulaires à fréquence variable. Il faut alors asservir la fréquence de battement à une valeur fixe.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) D. BOUSSARD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 345.

(*Institut d'Électronique*, Bâtiment 220, *Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Étude des courants de Foucault dans une couronne circulaire métallique placée dans un entrefer plan.* Note (*) de M. **Michel Poloujadoff**, transmise par M. Louis Néel.

La plaque circulaire, d'épaisseur constante, est soumise à un champ d'excitation alternatif sinusoïdal produit par un enroulement imprimé possédant les symétries ordinaires des enroulements de machines électriques. On détermine les lignes de courant dans la plaque, et l'impédance apparente du circuit d'excitation.

On considère l'ensemble de quatre éléments qui sont : une couronne circulaire massive plate de métal conducteur, deux plaques de métal de perméabilité infinie, et un enroulement du type imprimé, disposé sur une couronne circulaire. Les deux plaques magnétiques, parallèles à un plan P, déterminent un entrefer e. La plaque de métal conducteur, caractérisée par son épaisseur c, une résistivité ρ deux rayons intérieur r_i et extérieur r_e, est située dans l'entrefer précédemment défini, parallèlement à P.

On déterminera la position d'un point du plan P dans un système de coordonnées polaires dont le pôle est situé sur l'axe de la couronne conductrice, et dont l'axe est arbitraire.

Les dimensions du circuit imprimé sont du même ordre de grandeur que celles de la plaque conductrice.

On suppose que r_e, r_i et $r_e - r_i$ sont très grands devant e, de sorte que le champ d'induction magnétique dans l'entrefer, produit en un point M par la circulation de courants dans l'enroulement ou dans la plaque, est normal au plan de l'entrefer et ne dépend que des coordonnées r et θ de la projection de M sur P.

La circulation d'un courant unité dans l'enroulement seul produit un champ $B(r, \theta)$ dont nous supposerons que

$$B\left(r, \theta + \frac{\pi}{p}\right) = -B(r, \theta); \qquad B(r, -\theta) = B(r, \theta).$$

La figure 2 relative à un circuit utilisé par la Société d'Électronique et d'automatisme, donne un exemple de répartition de B, avec $p = 1$, pour $0 \leqq \theta \leqq \pi/2$: dans les zônes ombrées, B est constant (égal, dans l'une, à sa valeur maximale, dans l'autre à zéro) et, entre les deux zones, sont tracées des lignes d'égale induction.

Le champ d'induction magnétique créé par un courant de i ampères parcourant l'enroulement d'excitation peut donc se mettre sous la forme

$$B(r, \theta) = i \sum_{n=1}^{\infty} A_n(r) \cos np\theta. \tag{1}$$

Nous allons maintenant étudier quels sont les courants induits dans la plaque conductrice, en régime permanent, lorsque le courant d'excitation est de la forme $i = i_n \cos \omega t$.

Pour cela, en un point M (r, θ) de la plaque conductrice, nous considérons les grandeurs suivantes :

T, densité de courant (A/m²) normalement à OM;

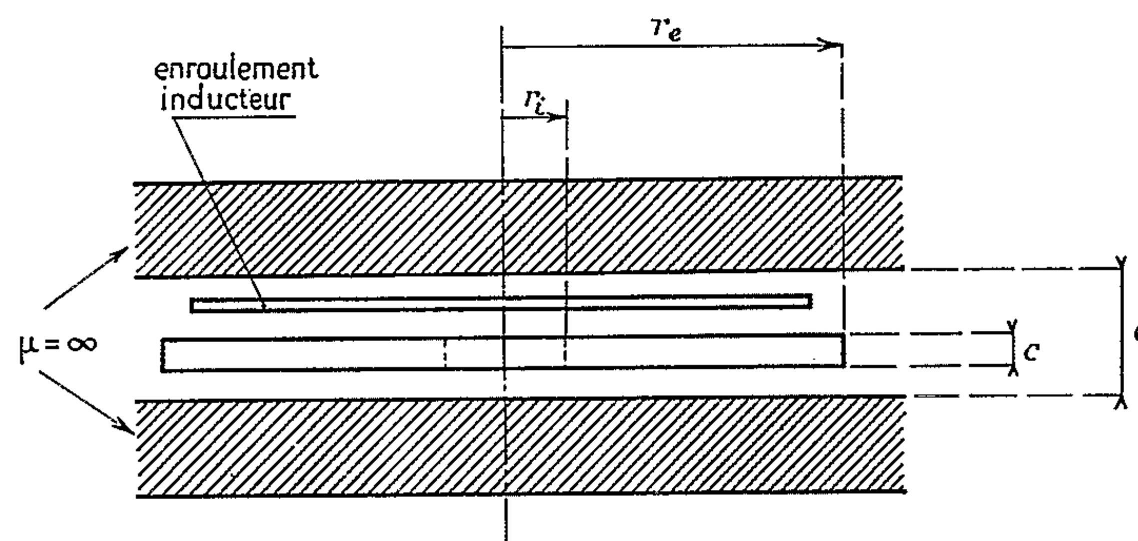


Fig. 1.

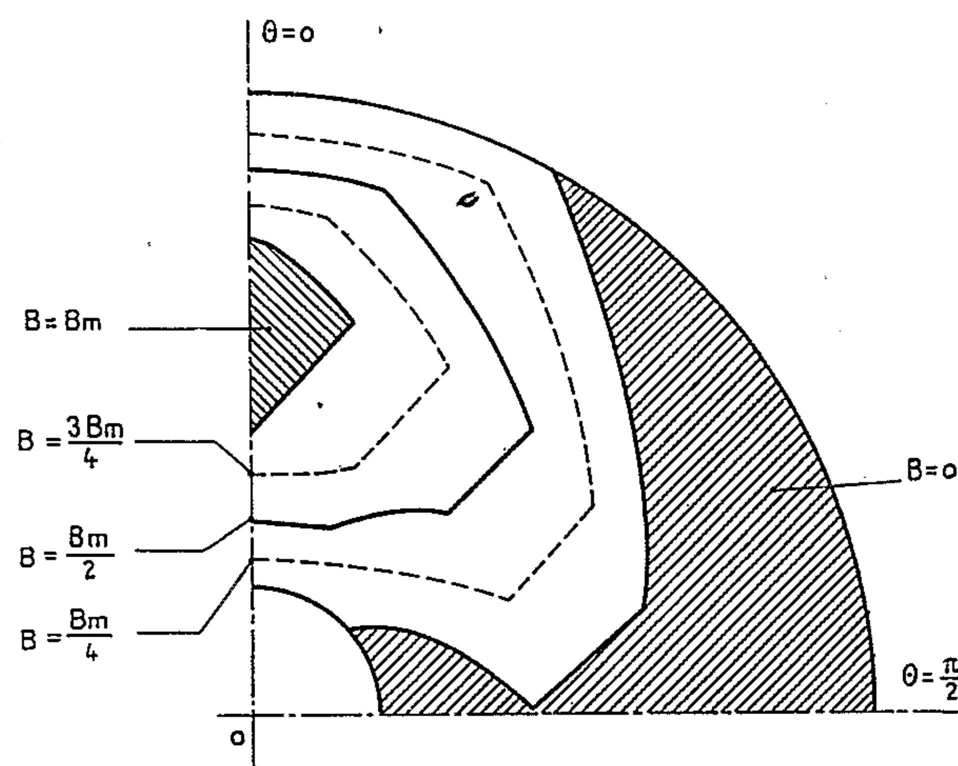


Fig. 2. — Répartition du champ d'induction.

R, densité de courant (A/m²) suivant la direction OM;

b, induction magnétique créée par les courants induits dans la plaque.

Entre ces grandeurs et B existent les relations suivantes :

$$(2)\qquad \begin{cases} R = \dfrac{e}{\mu_0 c}\,\dfrac{1}{r}\,\dfrac{\partial b}{\partial \theta}, \qquad T = -\dfrac{e}{\mu_0 c}\,\dfrac{\partial b}{\partial r} \qquad \text{(théorème d'Ampère)}, \\[2ex] \rho\left[\dfrac{\partial T}{\partial r} + \dfrac{T}{r} - \dfrac{1}{r}\,\dfrac{\partial R}{\partial \theta}\right] + \dfrac{\partial b}{\partial t} + \dfrac{\partial B}{\partial t} = 0 \qquad \text{(loi d'Ohm)}. \end{cases}$$

En éliminant T et R on trouve :

$$(3)\qquad -\frac{\rho e}{\mu_0 c}\left[\frac{\partial^2 b}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial b}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\,\frac{\partial^2 b}{\partial \theta^2}\right] + \frac{\partial b}{\partial t} + \frac{\partial B}{\partial t} = 0.$$

Puisque nous nous intéressons uniquement au régime permanent, nous chercherons b sous la forme d'une fonction

$$b = i_m \sum_n \{ b_n(r) \cos[\omega t + \psi_n(r)] \cos np\theta \}. \tag{4}$$

Si on rapproche les équations (1), (2), (3) et (4) en convenant de représenter toute grandeur $x = x_m \cos(\omega t + \varphi)$ par le nombre complexe $\bar{x} = x_m \underline{|\varphi}$, on obtient un ensemble d'équations

$$\frac{d^2 \bar{b}_n}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\bar{b}_n}{dr} - \left(\frac{n^2 p^2}{r^2} + j\omega\alpha\right)\bar{b}_n = j\omega\alpha \, A_n(r), \tag{5}$$

avec

$$1 \leq n \leq \infty, \qquad \alpha = \frac{\mu_0 c}{\rho e}, \qquad r_i \leq r \leq r_e, \qquad \bar{b}_n(r_e) = \bar{b}_n(r_i) = 0.$$

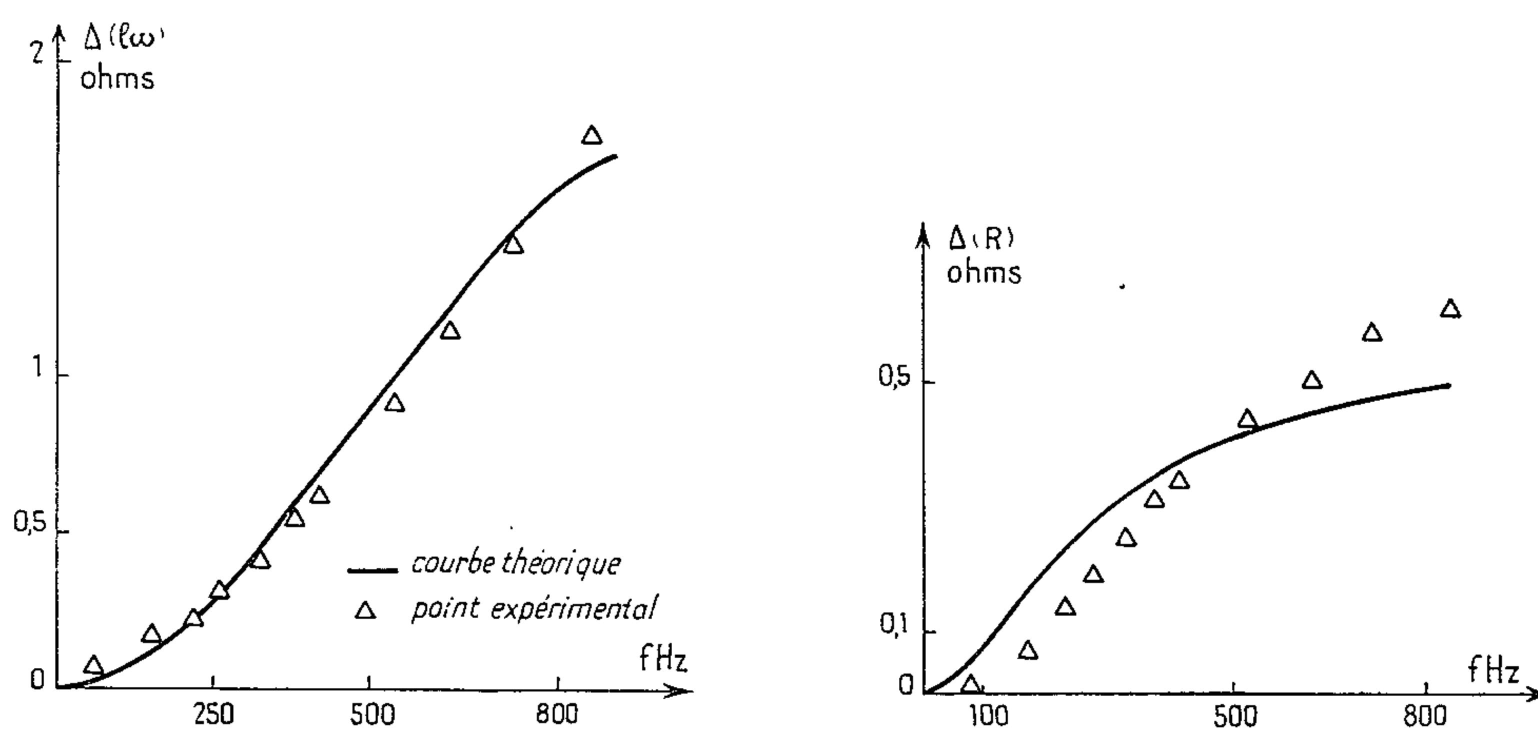


Fig. 3.

Il est possible d'avoir une solution numérique de (5), dans chaque cas particulier, à l'aide de méthodes connues [1], utilisables sur une calculatrice CAB 500.

Le flux φ de b à travers l'enroulement d'excitation se calcule en évaluant de deux façons différentes l'énergie mutuelle du courant d'excitation et des courants induits

$$\varphi(t)\, i_m \cos\omega t \equiv \int_{\text{entrefer}} \frac{B\, b_{dv}}{\mu_0} = \frac{\pi e i_m^2 \cos\omega t}{\mu_0} \sum_n \int_{r_i}^{r_e} r A_n(r)\, b_n(r) \cos[\omega t + \psi_n(r)]\, dr.$$

L'accroissement d'impédance apparente de l'enroulement primaire $\Delta Z = \Delta R + j\Delta(l\omega)$, se calcule ensuite à l'aide de l'identité

$$\Delta R\, i_m \cos\omega t - \omega\Delta(l\omega)\, i_m \sin\omega t \equiv \frac{d\varphi}{dt},$$

d'où

$$\Delta Z = \Delta R + j\Delta(l\omega) = \frac{\pi\omega e}{\mu_0} \sum_n \int_{r_i}^{r_e} \{ r A_n(r)\, b_n(r)\, [j\cos\psi_n(r) - \sin\psi_n(r)] \}\, dr.$$

Si on remarque que $A_n(r)$ est implicitement proportionnel à μ_0/e, et si l'on examine avec attention l'équation (5), on constate qu'on peut écrire

$$\Delta R = \frac{\alpha\omega^2}{e}\rho(\alpha\omega), \qquad \Delta(l\omega) = \frac{\alpha\omega^2}{e}\lambda(\alpha\omega), \qquad \text{avec} \quad \lambda(0) = 0 \quad \text{et} \quad \rho(0) \neq 0$$

et, si $x \to \infty$, $\lambda(x) \to 0$, $\rho(x) \to 0$.

Les fonctions $\rho(x)$ et $\lambda(x)$ *caractérisent entièrement* le circuit d'excitation en présence d'une couronne conductrice de rayons intérieur r_i et extérieur r_e, et peuvent théoriquement être déterminées par un seul essai à fréquence variable.

La vérification expérimentale doit se faire avec soin. Même avec des culasses magnétiques de bonne qualité, la perméabilité et les pertes par hystérésis varient beaucoup avec l'induction, et des courants de Foucault se développent dans le circuit d'excitation lui-même. Cependant, en appliquant les formules ci-dessus sans aucune correction et en négligeant les termes $n > 1$, on obtient les résultats de la figure 3, relatifs au même circuit que la répartition de la figure 2.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) LABORDE, *Travaux pratiques de calcul numérique*, Cours professé à l'Institut Polytechnique de Grenoble.

(2) MOORE, *Eddy current in disks : driving and damping forces and torques* (*A. I. E. E. Trans.*, 66-1947, p. 1-11).

(3) ROBINSON, *The calculation of can losses in canned motors* (*A. I. E. E. Trans.*, 76, 1957, p. 312-315).

(4) RUSSELL, *Eddy currents and wall losses in screened-rotor induction motors* (*I. E. E.*, Paper n° 2525 U, avril 1958).

(*Laboratoire d'Électrotechnique, Institut Polytechnique de Grenoble, 46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Oscillations entretenues du rotor d'une machine asynchrone d'induction.* Note (*) de MM. **Pierre Lalanque, Bernard Trannoy** et **Bernard Escaut**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs signalent un phénomène d'oscillations entretenues du rotor d'une machine asynchrone obtenu en alimentant un enroulement du primaire par une tension alternative sinusoïdale et en connectant des condensateurs aux bornes d'un enroulement secondaire.

Au moyen d'une machine asynchrone triphasée à rotor bobiné nous réalisons l'essai suivant (*fig.* 1).

Nous alimentons un enroulement du stator (1, 1') par une tension alternative sinusoïdale de fréquence 50 Hz et de valeur efficace V, variable, tandis qu'un enroulement du rotor (2, 2') est connecté à un condensateur de capacité C.

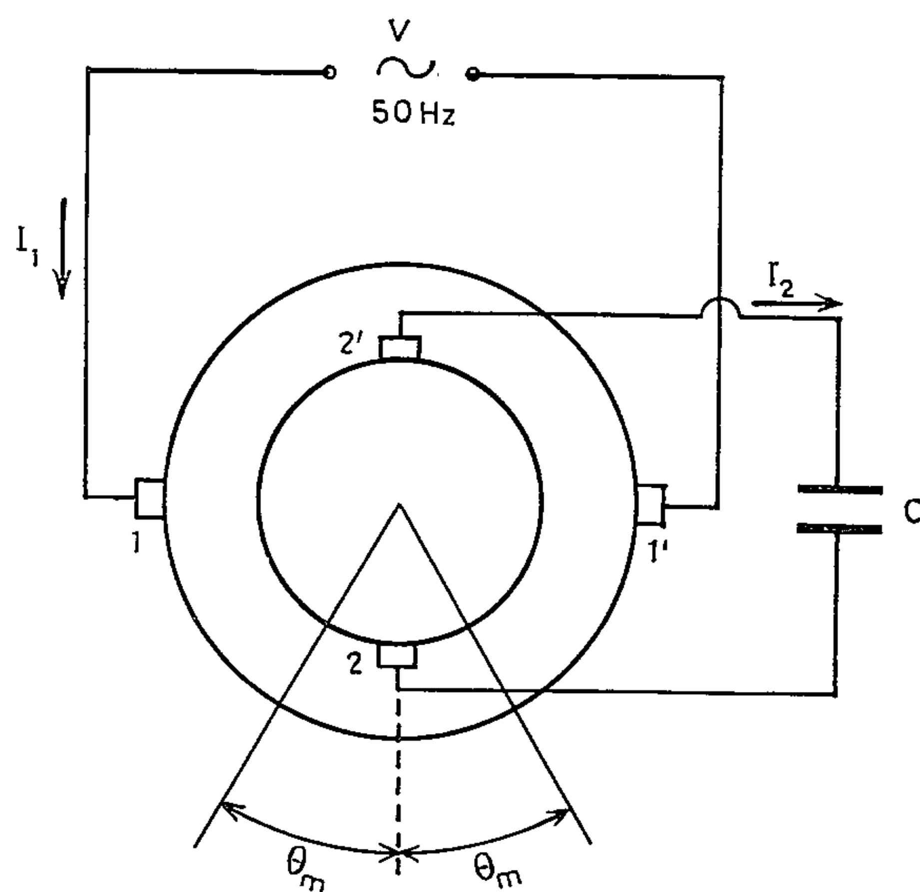


Fig. 1.

Lorsque les axes des deux enroulements font entre eux un angle électrique égal à $\pi/2$, la f. é. m. induite au rotor est nulle et ce dernier conserve cette position qui est stable.

Quand la capacité C présente une valeur suffisante, supérieure à une valeur seuil C_1, et pour de faibles valeurs de la tension V, le rotor, écarté de sa position d'équilibre, y revient après avoir effectué des oscillations amorties.

Si l'on fait croître la valeur V de la tension d'alimentation, on atteint une valeur $V = V_1$ pour laquelle les oscillations du rotor deviennent entretenues et sinusoïdales.

En général, on constate successivement, à tension V croissante, une augmentation de l'amplitude et une déformation des oscillations, puis la rotation du rotor, ensuite l'apparition de nouvelles oscillations entretenues non sinusoïdales, et enfin, l'immobilisation du rotor.

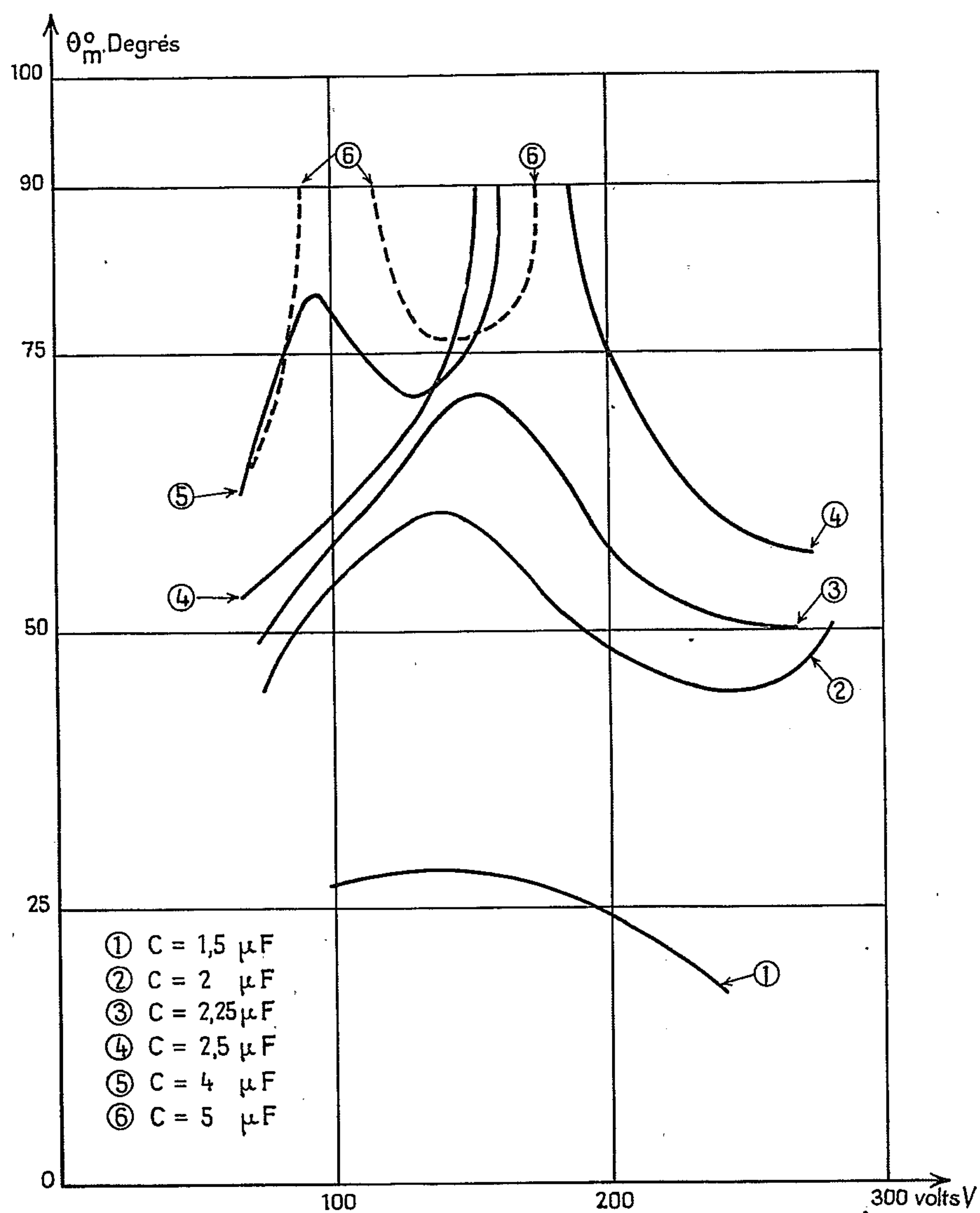


Fig. 2.

Nous avons observé ces phénomènes sur des machines asynchrones de puissances et de constructions les plus diverses.

Les résultats expérimentaux que nous présentons, pour différentes valeurs de C :

— Variation de l'amplitude maximale des oscillations θ_m, en fonction de la tension d'alimentation V (*fig.* 2);

— Variation de la période des oscillations T en fonction de la tension d'alimentation V (*fig.* 3);

ont été obtenus avec un petit moteur asynchrone ayant les spécifications suivantes :

Rotor : 1 phase 90,5 V;

Stator : 3 phases 115 V.

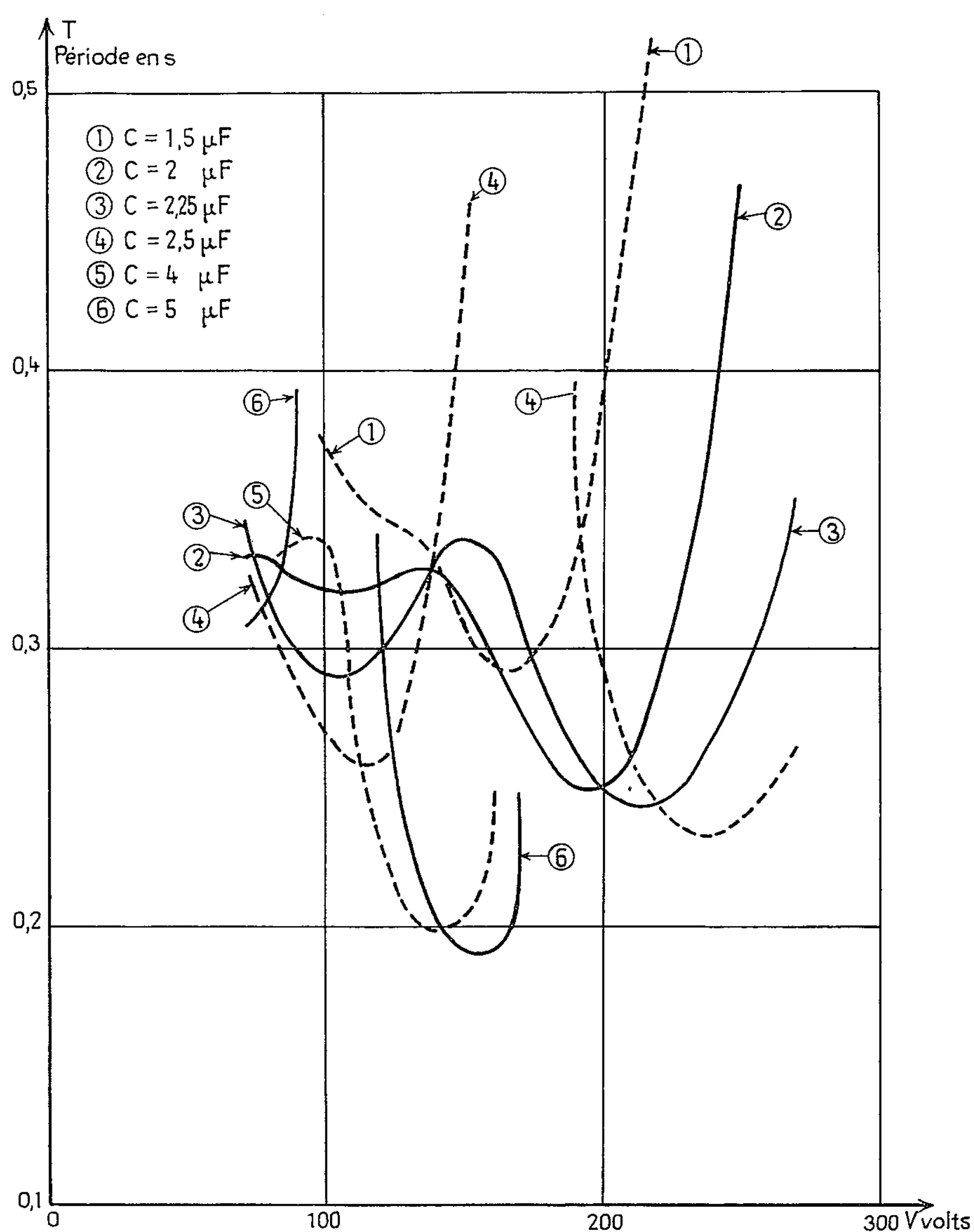


Fig. 3.

Le rotor était alimenté sous tension variable, tandis que des capacités étaient connectées entre deux phases du stator.

Nous avons remarqué les propriétés suivantes :

a. Nous obtenons des oscillations entretenues pour $C > 1,4\ \mu F$. Pour des capacités faibles, θ_m n'atteint pas 90°, il n'y a pas de rotation.

Pour des capacités plus importantes nous avons successivement, à tension V croissante : des zones d'oscillations entretenues et de rotation.

Si l'enroulement secondaire est en court-circuit, nous observons des oscillations entretenues pour une valeur importante de $V = 180$ V.

b. La période des oscillations entretenues croît avec l'inertie du rotor.

D'autre part, en augmentant les frottements, la fréquence des oscillations croît et leur amplitude diminue.

c. Lorsque nous diminuons l'amplitude θ_m des oscillations, en la limitant artificiellement, nous constatons que si V est voisin de la valeur minimale d'entretien V_1, les oscillations s'amortissent, par contre si V est important, nous obtenons des oscillations entretenues, même pour des valeurs faibles de θ_m de l'ordre de quelques degrés.

d. Pour des valeurs importantes de V, les oscillations ne sont plus sinusoïdales.

Nous avons obtenu des résultats analogues avec d'autres montages série et série parallèle des deux enroulements et de la capacité. Des effets de ferrorésonance viennent parfois se greffer sur le phénomène principal.

Une alimentation à courant constant permet d'obtenir des oscillations entretenues.

Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus dans le cas de l'entretien d'un pendule par le courant alternatif [1].

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) Y. Rocard, *Dynamique générale des vibrations*, p. 315 à 320.

(*Laboratoire d'Électronique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

OPTIQUE THÉORIQUE. — *Étude théorique de la diffraction par un réseau métallique.* Note (*) de M. **Roger Petit**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Nous supposons que le champ magnétique est parallèle aux sillons ($H_{||}$) et nous voulons montrer que ce cas de polarisation peut se ramener au cas $E_{||}$ déjà traité [1] au prix d'une renormalisation convenable.

Les notations utilisées sont les mêmes que dans une Note précédente [1] et nous conservons pour simplifier, l'hypothèse de l'incidence normale. $H^i = \exp(-iky)$ désigne le champ incident et H^d le champ diffracté que nous nous proposons de calculer.

Si $\tilde{H}(x, y)$ est la fonction égale à $H^d(x, y)$ au-dessus du réseau $[y > f(x)]$ et à $-H^i(x, y)$ au-dessous $[y < f(x)]$, une analyse analogue à celle de [1] montre que $\tilde{H}$ vérifie

$$(1) \qquad \Delta\tilde{H} + k^2\tilde{H} = 2ik\,\mathrm{div}\left(\varphi(x)\,\vec{\nu}\,\frac{ds}{dx}\,\delta(y - f(x))\right).$$

Le second membre est introduit pour tenir compte d'une éventuelle discontinuité de $\tilde{H}$ lors du franchissement du réseau; $\vec{\nu}$ est le vecteur unitaire de la normale au profil, δ la mesure de Dirac.

La condition aux limites $\left(\vec{E}^i + \vec{E}^d = 0\right.$ au voisinage immédiat du métal$\left.\right)$ conduit à $\vec{\nu}.\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\tilde{H} = 0$, c'est-à-dire

$$-f'(x)\frac{\partial\tilde{H}}{\partial x} + \frac{\partial\tilde{H}}{\partial y}\bigg|_{y=f(x)+\varepsilon} = -ik\exp(-iky)\,|_{y=f(x)+\varepsilon},$$

relation que nous écrivons

$$(2) \qquad D\tilde{H}(x, y)\,|_{y=f(x)+\varepsilon} = g(x),$$

en posant

$$D = -f'(x)\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \qquad \text{et} \qquad g(x) = -ik\exp(-ikf(x)).$$

Enfin $\tilde{H}(x, y)$ doit vérifier la condition d'ondes sortantes [1] pour $y \to \pm\infty$.

En admettant l'existence et l'unicité de la solution, nous sommes conduit à chercher $\tilde{H}$ sous la forme

$$(3) \qquad \tilde{H}(x, y) = \int S(x, y, x')\,\varphi(x')\,dx'.$$

Le noyau $S(x, y, x')$ est solution de l'équation obtenue en remplaçant dans (1) $\varphi(x)$ par $\delta(x - x')$:

$$(4) \qquad \Delta S + k^2 S = 2ik\,\delta'(x - x')\,f'(x')\,\delta(y - f(x')) + 2ik\,\delta(x - x')\,\delta'(y - f(x')).$$

Ayant montré dans ([1]) que

$$R(x, y) = \frac{kK}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(inKx + i\chi_n |y|)}{\chi_n}$$

vérifie

$$\Delta R + k^2 R = 2ik\,\delta(y)\,\delta(x),$$

nous en déduisons que

$$S(x, y, x') = -f'(x')\,R_x(x - x', y - f(x')) + R_y(x - x', y - f(x')),$$

R_x et R_y désignant respectivement les dérivées de R par rapport à x et y.

TABLEAU I.

$\lambda = 0,546$; profil de la figure 1 ; énergie incidente : 1.

	$\operatorname{tg}\alpha = 0,15$.		$\operatorname{tg}\alpha = 0,30$.		$\operatorname{tg}\alpha = 0,50$.	
	A.	B.	A.	B.	A.	B.
$B_0^* B_0$	0,644	0,642	0,142	0,133	0,005	0,005
$B_1^* B_1 \cos\theta_1$	0,164	0,166	0,289	0,296	0,050	0,045
$B_2^* B_2 \cos\theta_2$	0,013	0,014	0,136	0,137	0,426	0,448
Énergie diffractée	0,998	1,002	0,992	0,999	0,977	0,991

Colonne A : résultats obtenus par la nouvelle théorie après renormalisation.
Colonne B : résultats obtenus à partir d'un développement de Rayleigh.
$B_j^* B_j \cos\theta_j$ désigne l'énergie diffractée dans le $j$ième ordre.

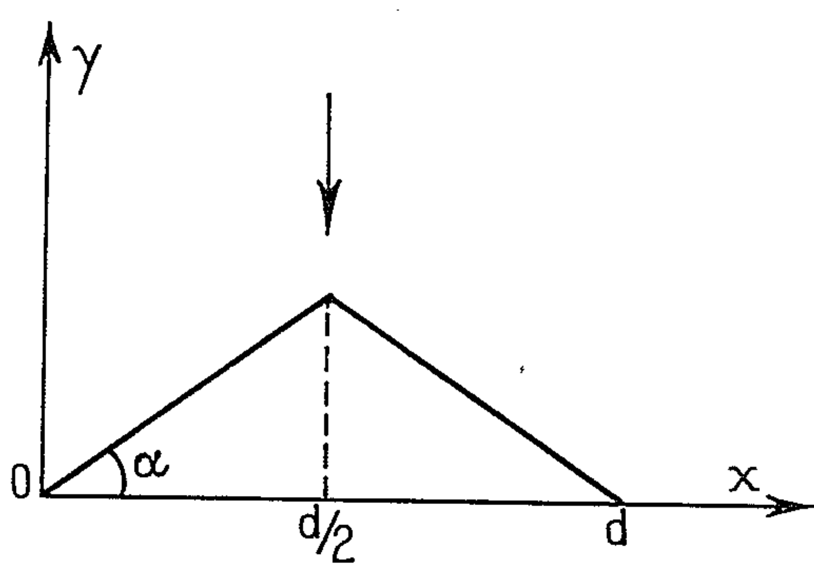


Fig. 1.
$d = 1,25\,\mu$.

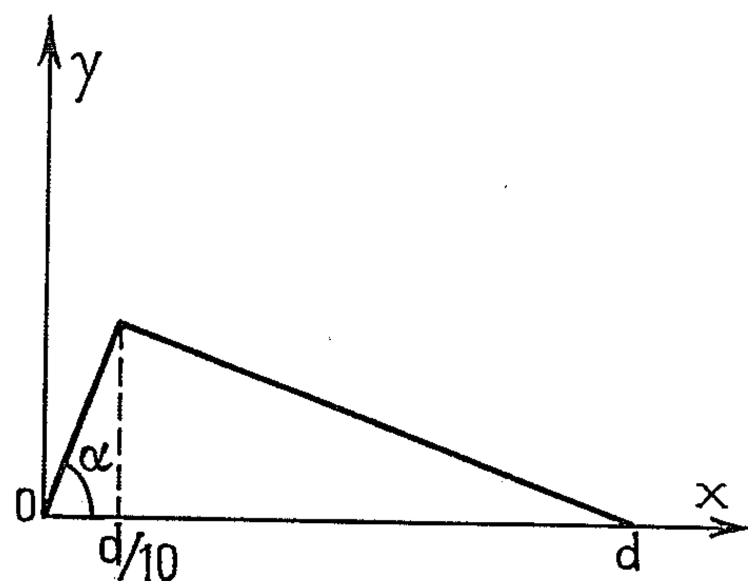


Fig. 2.
$d = 1,25\,\mu$

TABLEAU II.

$\lambda = 0,546$; profil de la figure 2 ; énergie incidente : 1 ; $\operatorname{tg}\alpha = 0,5$.

	A.	B.
$B_0^* B_0$	0,405	0,399
$B_1^* B_1 \cos\theta_1$	0,387	0,392
$B_{-1}^* B_{-1} \cos\theta_{-1}$	0,090	0,089
$B_2^* B_2 \cos\theta_2$	0,026	0,025
$B_{-2}^* B_{-2} \cos\theta_{-2}$	0,086	0,089
Énergie diffractée	0,994	0,994

Les notations sont les mêmes que dans le tableau I.

La détermination de la fonction inconnue φ se fait grâce à (2) qui conduit à :

$$(5)\qquad \int \mathrm{DS}(x, y, x')\,\varphi(x')\,dx'\Big|_{y=f(x)+\varepsilon} = g(x) = \int \sigma(x, x')\,\varphi(x')\,dx',$$

où $\sigma(x, x')$ est obtenu en remplaçant y par $f(x)$ dans DS (x, y, x').

Le calcul formel conduit à

$$\sigma(x, x') = f'(x)f'(x')\,\mathrm{R}_{xx}(x-x', f(x)-f(x')) + \mathrm{R}_{yy}(x-x', f(x)-f(x')) - (f'(x)+f'(x'))\,\mathrm{R}_{xy}(x-x', f(x)-f(x')).$$

avec

$$\mathrm{R}_{xx}(x, y) = \frac{k\mathrm{K}}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} -\frac{n^2\mathrm{K}^2}{\chi_n}\exp(in\mathrm{K}x + i\chi_n|y|),$$

$$\mathrm{R}_{xy}(x, y) = \frac{k\mathrm{K}}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} -n\mathrm{K}\,\mathrm{sign}(y)\exp(in\mathrm{K}x + i\chi_n|y|),$$

$$\mathrm{R}_{yy}(x, y) = -\frac{k\mathrm{K}}{2\pi}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \chi_n\exp(in\mathrm{K}x + i\chi_n|y|) + \frac{ik\mathrm{K}^2}{2\pi^2}\delta(y)\,\delta(x).$$

Si nous ne conservons pas le dernier terme de $\mathrm{R}_{yy}(x-x', f(x)-f(x'))$ qui est nul au voisinage immédiat du réseau, nous arrivons encore à un noyau symétrique :

$$\sigma(x, x') = \sigma(x', x).$$

Le problème est donc ramené à la résolution de l'équation intégrale (5). Malheureusement $\sigma(x, x')$ est un noyau singulier non intégrable qui, au voisinage de $x = x'$ ou de $x = \bar{x}' = p(d-x)/(d-p)$ se comporte comme $1/x^2$ au voisinage de zéro.

Si nous cherchons à appliquer la méthode utilisée dans ([2]) pour le cas $\mathrm{E}_{\|}$, les séries obtenues par le calcul formel pour représenter les éléments de matrice $\sigma_{jj'}$ sont des séries divergentes

$$\sigma_{jj'} = \frac{2\pi}{k\mathrm{K}}\iint \sigma(x, x')\exp(i\mathrm{K}(j'x'-jx))\,dx\,dx' = \sum_{n=-\infty}^{+\infty}\sigma_{jj'n}$$

et une renormalisation est nécessaire pour tenter une étude numérique. Il est possible de montrer analytiquement que si l'on s'intéresse aux réseaux échelettes symétriques (*fig.* 1), $\sigma_{jj'n}$, tend vers $2\,id\,\mathrm{tg}\alpha\,\delta_j^{j'}$ quand n tend vers $\pm\infty$ ($\delta_j^{j'}$ désignant ici le symbole de Kronecker). Nous avons donc essayé la renormalisation définie par

$$\sigma_{jj'} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty}(\sigma_{jj'n} - 2\,id\,\mathrm{tg}\alpha\,\delta_j^{j'})$$

dont la légitimité nous échappe encore. Ceci revient à traiter, selon la méthode utilisée dans ([2]), l'équation intégrale

$$\int \bar{\sigma}(x, x')\, \varphi(x')\, dx' = g(x), \tag{6}$$

où

$$\bar{\sigma}(x, x') = \sigma(x, x') - \frac{2ik\,\mathrm{tg}\,\alpha}{d}\,\delta(x - x').$$

Le procédé se révèle particulièrement fructueux et nos premiers calculs numériques sont en parfait accord avec ceux que nous avions obtenus à partir d'un développement de Rayleigh ([3]).

Le tableau I permet de confronter les deux méthodes dans des cas où l'une et l'autre ont conduit à des résultats cohérents.

Il reste à voir si la méthode que nous venons d'exposer, permet parfois d'arriver à une solution numérique quand la méthode issue de la théorie de Rayleigh se révèle impuissante. Ceci fait l'objet de travaux en cours. Le tableau II donne un exemple des résultats déjà obtenus pour un profil dissymétrique (*fig.* 2).

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) P. Petit et M. Cadilhac, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2077.

([2]) R. Petit, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4454.

([3]) R. Petit, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2018.

(*Institut d'optique, boulevard Pasteur, Paris, 15e.*)

OPTIQUE. — *Influence de la nature du support objet en optique cohérente.* Note (*) de Mme **Madeleine Marquet** et M. **Jean-Claude Saget**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les techniques de filtrage en éclairage cohérent doivent être adaptées à la nature du support objet; en particulier dans le cas où celui-ci est une émulsion photographique, la connaissance des modifications apportées à la surface d'onde par l'introduction du support est nécessaire pour déterminer la technique optimale et apporter les corrections éventuelles dans les essais de filtrage quantitatif.

Nous désignerons par le signe $\sim$ la correspondance entre une répartition d'amplitude objet et la répartition sur une surface de référence; la variable d'espace sera l'angle α, compté à partir de la direction de propagation de la lumière incidente, compte tenu des lois de l'optique géométrique. Si l'on considère la transformation dans le plan image de la source, pour un objet éclairé par une onde plane et pour des angles α faibles on a $\tilde{O}$ = transformée de Fourier de O et réciproquement.

1. Caractérisation des supports. — On peut caractériser quantitativement le comportement du support s'il existe une correspondance indépendante de O entre les répartitions $\tilde{O}$ et $\tilde{O}_s$, $\tilde{O}_s$ étant la répartition déterminée expérimentalement avec interposition du support.

Par exemple, on prend dans l'espace-objet une répartition $O \times S$ obtenue en plaçant un objet opaque contre un support ayant une répartition de phase et d'amplitude S. Dans le plan de Fourier, on a $\tilde{O}_s = \tilde{O} \otimes \tilde{S}$, si l'expérience montre que dans l'intervalle $\alpha - \alpha'$, $\tilde{S} = f(\alpha)$ ne dépend pas de O, le support est caractérisé dans cet intervalle par la fonction $f(\alpha)$.

1° *Objet parfaitement transparent ou réfléchissant.* — Dans ce cas, il y a conservation de la surface d'onde théorique et l'on a $\tilde{O}_s = t\tilde{O}$, le facteur t, $0 < t < 1$, mesure la transparence ou la réflectance. Dans le plan de Fourier $f(\alpha) = \tilde{S} = \delta_t$ fonction de Dirac, d'où S = Cte, ce qui ne peut être réalisé qu'avec une structure continue.

2° *Objet diffusant.* — L'objet est diffusant si $\tilde{O}_s$ est une répartition d'intensités sensiblement uniforme sur une portion de la surface de référence, il constitue un diffuseur parfait si $\tilde{O}_s$ est constant sur toute cette surface. La diffusion peut avoir deux causes :

a. Défauts de phase : Il y a dispersion de la lumière par suite des défauts d'homogénéité à l'intérieur du support ou des irrégularités de surface (cas des dépolis); ces défauts de phase sont, en général, supérieurs à la longueur d'onde. Si l'onde éclairante est plane, après rencontre de l'objet, la presque totalité du flux incident se concentre dans un angle $-\alpha_{d'}$, $+\alpha_d$

d'autant plus grand que les dimensions linéaires des défauts sont plus petites. Les surfaces élémentaires de l'objet se comportent comme des sources indépendantes mais si l'éclairage est suffisamment cohérent les écarts de phase se conservent, les ondelettes interfèrent entre elles (d'où l'aspect granulaire d'une surface diffusante éclairée par un laser) et peuvent interférer avec une onde de référence (holographie). Dans ce cas, le support diffuse dans la zone centrale de la surface d'onde.

b. Structure fine : Lorsque la structure du support est inférieure ou égale à la longueur d'onde (cas de la structure des amas des émulsions argentiques courantes ou des émulsions à haute résolution) les surfaces élémentaires objet diffractent dans la totalité de l'angle $-(\pi/2)$, $+(\pi/2)$ avec une amplitude constante. Il faut étudier comment s'effectuent les interférences des ondelettes issues de points dont la distance est inférieure à λ. Quoiqu'il en soit, une partie du flux est réparti dans les grands angles, le support diffuse dans les régions périphériques de la surface d'onde.

3° *Structure discontinue* $> \lambda$. — Si le support ne présente pas de défauts de phase, il est réfléchissant ou transparent. L'onde $\tilde{S}$ diffractée par la structure va interférer avec l'onde $\tilde{O}$, et l'on peut penser trouver un intervalle $\Delta\alpha$ dans lequel la fonction $f(\alpha)$ est définie.

4° *Cas des émulsions photographiques.* — L'observation microscopique des émulsions argentiques transparentes révèle que les amas, de l'ordre de grandeur de la limite de résolution $s_0 > \lambda$, sont formés de filaments d'une dizaine d'angströms et que, le nombre de filaments croît avec le noircissement, le cliché photographique se comporte donc comme un transparent dans l'angle $\alpha_0 < \lambda/s_0$ et comme un diffuseur caractérisé par la fonction $d(\alpha)$ variable avec le noircissement, sur toute l'étendue de la surface d'onde. Si R est la répartition des amas, on peut poser

$$\tilde{E}\begin{cases} \tilde{s}_0 \times \tilde{R} & \text{pour } 0<|\alpha|<\dfrac{\lambda}{s_0}, \\ d(\alpha) & \text{pour } 0<|\alpha|<\dfrac{\pi}{2}, \end{cases}$$

l'importance relative de $d(\alpha)$ croît avec le noircissement et la finesse de l'émulsion. L'étude n'a pas été faite sur les papiers photographiques.

2. Applications au filtrage. — Deux techniques sont possibles :

1° *Filtrage dans le plan de Fourier.* — Dans le calcul du filtre, on considère l'ensemble des interférences entre tous les points en phase d'un objet plan matérialisé, éclairé par une onde plane. En pratique, il faut obtenir $\tilde{O}_s = \tilde{O}$ à un facteur près dans la bande de fréquences passantes β dans laquelle s'effectue le filtrage.

a. Quel que soit le support transparent utilisé (parfait ou non) la répartition théorique O doit être réalisée en tenant compte que la transparence

effective est fonction de la bande de fréquences passantes définie par $-\alpha_0$, $+\alpha_0$; en effet, on a pour un point :

$$I = \frac{\int_{-\alpha_0}^{+\alpha_0} \text{amplitudes diffractées}}{\text{amplitudes incidentes}}.$$

b. En utilisant un support photographique, il faut remarquer que :

— la répartition $\tilde{O}$ est modifiée par la diffraction de la structure argentique; on peut déterminer expérimentalement un angle $\alpha_e < \lambda/s_0$ dans lequel elle est négligeable, $\tilde{O}_s \approx \tilde{O}$;

— l'image présente une structure granulaire donnée par $R \otimes s_0 \otimes \tilde{\beta}$: le contraste des discontinuités est d'autant plus faible que β est plus petit car la tache élémentaire $s_0 \otimes \beta$ augmente. Il peut exister une valeur optimale de β, car il y a perte d'information dès que $\beta < \lambda/s_0$.

c. On peut penser supprimer la granulation par filtrage; jusqu'ici, les essais ont été infructueux vraisemblablement parce que le facteur $d(\alpha)$ relatif à la diffusion a été négligé.

2° *Holographie.* — Dans la théorie, il est nécessaire d'admettre que l'amplitude lumineuse émise par l'objet reste sensiblement constante dans le plan de l'hologramme, ce qui impose un objet diffusant ou de faible contraste. D'autre part, chaque point se comporte comme une source indépendante, il n'est donc pas obligatoire que les points de l'objet soient en phase; il suffit pour qu'il y ait formation d'interférences que la répartition des phases sur l'objet reste constante, ce qui exige une cohérence élevée de la source.

a. L'emploi d'un cliché photographique utilisé par transparence ne semble pas recommandé car la surface d'onde résultante relative à un contour présente des maximums importants dans la direction des rayons géométriques sur un fond d'amplitude plus faible proportionnel à $d(\alpha)$. En conséquence, selon la durée d'exposition utilisée lors de l'enregistrement de l'hologramme :

— soit, on enregistre uniquement les interférences entre l'onde de référence et les maximums; on ne peut alors restituer que les basses fréquences;

— soit, en raison de l'étendue limitée des émulsions, il y a surexposition pour les maximums précédents et les interférences avec l'onde diffusée sont correctement posées. Dans l'image reconstituée, on constate l'altération des basses fréquences et une bonne transmission des fins détails.

b. L'interposition d'un diffuseur d'indicatrice α_d sur le trajet de l'onde éclairante se manifeste par la modification de la bande passante [1].

Soit β_h la bande passante correspondant aux dimensions de l'hologramme.

Si $\alpha_d < \beta_h$, la bande passante est α_d, et la tache image correspond à la structure du diffuseur.

Si $\alpha_d > \beta_h$, la bande passante est β_h, la tache élémentaire est d'autant plus fine que les dimensions de l'hologramme sont plus grandes, mais il peut y avoir introduction d'un bruit car l'on n'enregistre qu'une partie des interférences dues aux ondelettes provenant de la structure du diffuseur. D'autre part, les résultats expérimentaux obtenus varient avec la durée d'exposition à l'enregistrement de l'hologramme, l'étendue de l'émulsion réceptrice et la forme de l'indicatrice de diffusion.

En résumé, on voit que la connaissance approximative de la fonction $f(\alpha)$, permet de fixer la largeur de la bande de fréquences passante utilisable selon que le cliché objet est utilisé en diffuseur ou en transparent, ainsi que l'importance relative des quantités d'énergie diffusée et diffractée. Sa détermination est donc nécessaire pour choisir la technique de filtrage optimale et déterminer les corrections éventuelles.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) H. Royer, *Comptes rendus*, 261, 1965 (à paraître).

(*Institut d'Optique*, 3-5, *boulevard Pasteur*, *Paris*, 15e.)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 2 août 1965.)

Note présentée le 12 juillet 1965, de M. *Jean-Michel Dolique*, Conductivité électrique des plasmas où des porteurs de charge naissent ou disparaissent en volume :

Remplacer, pour désigner les tenseurs, les lettres maigres surmontées de deux flèches, par des lettres grasses penchées.

Page 1224, équation (3), remplacer le *i* minuscule gras par un iota minuscule gras; *au lieu de* $\nabla.\left(\vec{\vec{\psi}} + \vec{\vec{\psi}}\right)$, *lire* $\nabla.(\boldsymbol{\psi} + \boldsymbol{\Psi})$.

Page 1224, dans l'expression de $\eta_{\parallel}^{*}$: *au lieu de* $1 + \frac{\nu_{en}}{\nu_{in}}$, *lire* $1 + \frac{\nu_{en}}{\nu_{ei}}$.

Page 1225, 6e ligne, *au lieu de* la loi d'Ohm ([6]), *lire* la loi d'Ohm (5);

» » 18e ligne, *supprimer*, insoluble analytiquement.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'absorption en infrarouge lointain des liquides polaires.* Note (*) de MM. **Eugène Constant**, **Yves Leroy** et **Ladislas Raczy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les relations de Debye permettent généralement de décrire les propriétés d'absorption de liquides polaires non associés dans le domaine des ondes hertziennes. Pour des périodes plus courtes (infrarouge lointain et visible), la théorie de Debye semble insuffisante. Steele et Cole [(1), (2)] ont introduit le moment d'inertie dans la fonction de corrélation angulaire correspondant à la molécule sphérique rigide et, à partir de cette fonction, nous avons pu obtenir une relation permettant le calcul du coefficient d'absorption à toutes les fréquences. Nous montrons que cette relation semble assez bien traduire la réalité expérimentale dans le cas d'une molécule polaire simple (chloroforme).

Les relations élémentaires de Debye :

$$(1)\qquad n^{*2} = (n - jk)^2 = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{1 - j\omega\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2}$$

sont obtenues en admettant que le phénomène observé peut être assimilé à une relaxation. La fonction d'autocorrélation correspondant à la réorientation de la molécule s'écrit

$$(2)\qquad G(t) = e^{-\frac{t}{\tau_1}}, \qquad \text{avec} \quad \tau_1 = \frac{\xi}{2kT},$$

où ξ est une constante « de friction » de la molécule dépendant du potentiel d'interaction moléculaire de la molécule (1).

Connaissant la fonction de corrélation G (*t*), il est toujours possible de déterminer la permittivité complexe ε^*. On utilise la relation obtenue par Cole (2) qui s'écrit [pour $3\varepsilon_0/(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty) \neq 1$] :

$$(3)\qquad \frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty e^{-i\omega t}G(t)\,dt \qquad \text{ou} \qquad \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \omega G(t)\cos\omega t\,dt.$$

On passe ainsi de la relation (1) à la relation (2), en utilisant la relation (3).

Si l'on s'en tient à la théorie élémentaire, $G(t) = e^{-t/\tau_1}$, la relation (1) permet le calcul du coefficient d'absorption α,

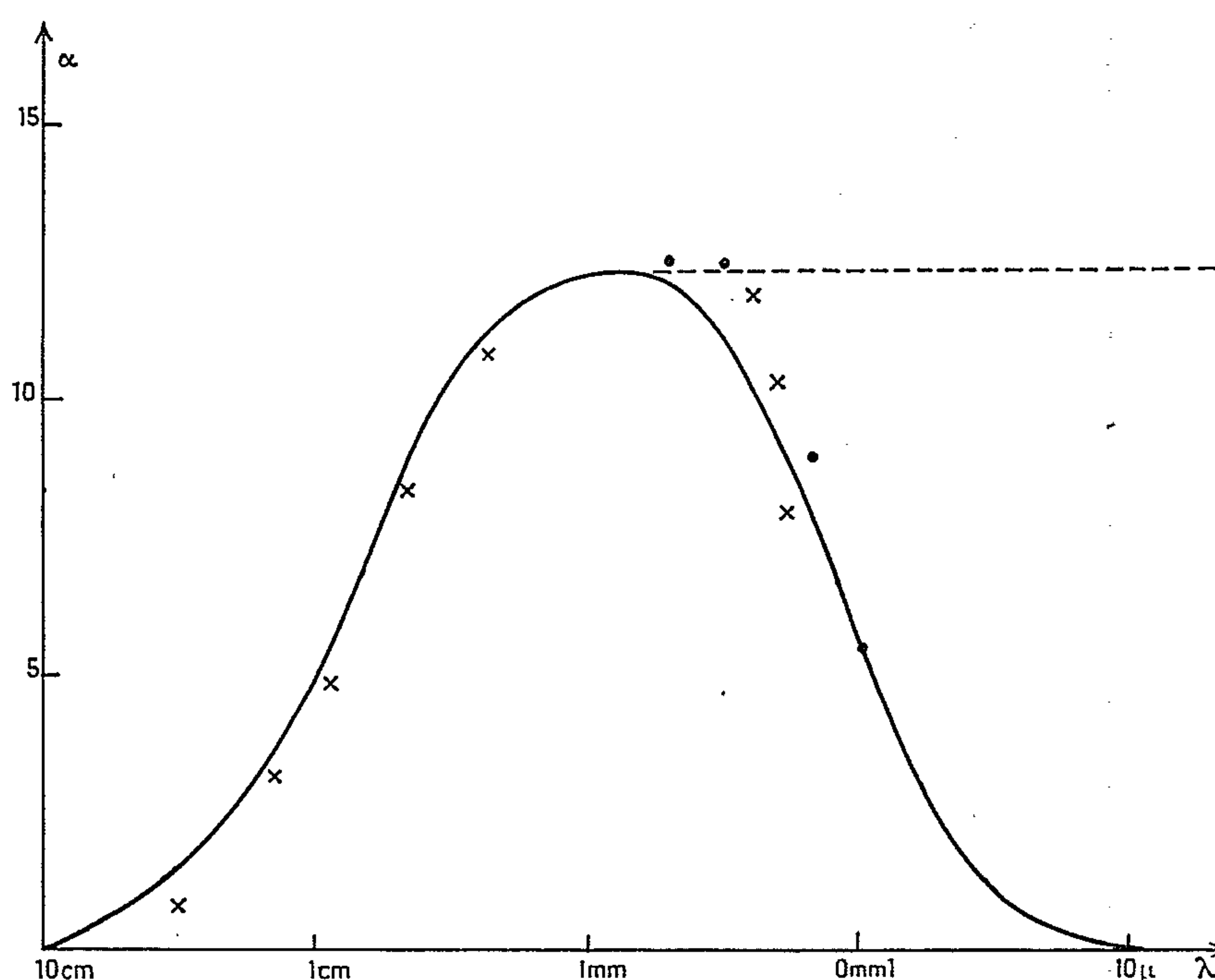
$$(4)\qquad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{nc}\,\frac{\omega^2\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2},$$

où λ est la longueur d'onde, et *n* est la partie réelle de l'indice de réfraction complexe donné par la relation (1). *n* diminue avec la fréquence et la relation (4) montre que l'absorption d'un matériau polaire doit augmenter avec la fréquence et tendre pour $\omega\tau \gg 1$ vers une limite égale à

$$(5)\qquad \alpha = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{nc\tau_1}.$$

Ceci semble vérifié dans le domaine des ondes hertziennes ; mais, si l'on veut étendre cette théorie à l'infrarouge et au visible, un calcul simple de α à partir de (5) montre alors que la plupart des corps polaires (eau, alcool, etc.) devraient être totalement opaques à la lumière visible.

Pour des périodes de temps très courtes correspondant à l'infrarouge et au spectre visible, il semble qu'il soit nécessaire d'introduire une autre fonction d'autocorrélation G (t), que celle donnée par (2).



Coefficient d'absorption du chloroforme (en cm⁻¹) fonction de la longueur d'onde.
——— Courbe théorique (relation VI);
------- Courbe théorique de Debye.
× nos points expérimentaux;
● » » de Hadni.

Cette fonction a été calculée par Steele ([1]) dans le cas d'une molécule sphérique et rigide, on trouve

$$G(t) = e^{\frac{-t}{\tau_1}} e^{\frac{\tau_2}{\tau_1}} e^{\frac{-\tau_2}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_2}}}, \tag{6}$$

avec $\tau_2 = I/\xi$ (où I est le moment d'inertie de la molécule).

En portant cette expression de G (t) dans la relation (3), nous pouvons calculer le coefficient d'absorption α. L'expression obtenue est assez compliquée mais peut être calculée numériquement. Dans le cas particulier (fréquent en pratique) où $\tau_2 \ll \tau_1$, on obtient

$$\alpha = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{nc} \frac{\omega^2 \tau_1}{(1 + \omega^2 \tau_1^2)(1 + \omega^2 \tau_2^2)}, \tag{7}$$

expression assez analogue à celle trouvée par Rocard ([3]) et Hertzfeld ([4]).

La relation (7) montre que le coefficient d'absorption d'un matériau polaire doit tout d'abord augmenter avec la fréquence, passer par un palier puis, pour les fréquences très élevées, diminuer de nouveau (*figure*).

Nous avons essayé de vérifier expérimentalement ce phénomène dans le cas de molécule polaire simple et d'étudier la validité de la relation (7). Nous avons mesuré le coefficient d'absorption de quelques liquides polaires dans une gamme de longueur d'onde variant entre 10 cm et 0,20 mm. Les techniques de mesure ont déjà été décrites ([5]) ou seront décrites ultérieurement. Les résultats donnés ici, sont relatifs au chloroforme à 25°C. La figure 1 permet une comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques calculées à partir de la relation (7) en prenant les valeurs suivantes des constantes :

$$\varepsilon_0 = 4,80, \qquad \varepsilon_\infty = 2, \qquad \frac{1}{2\pi\tau_1} = 30\ \text{GHz};$$

$$I = 254 \cdot 10^{-47}\ (\text{M.K.S.A}) \qquad \text{et} \qquad T = 298^\circ\text{K}.$$

Elle montre en fonction de λ le coefficient d'absorption du chloroforme. La courbe en trait plein est la courbe théorique calculée à partir de la relation (7). Son prolongement en traits ponctués est la valeur théorique obtenue avec les relations de Debye (4). Nous y avons porté les points obtenus en infrarouge lointain par Hadni ([6]) et nos différents points expérimentaux. On voit que l'accord entre la théorie et l'expérience est assez bon.

Nous comptons étendre cette comparaison à d'autres corps polaires et espérons obtenir ainsi, des renseignements sur l'orientation moléculaire dans les liquides.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) W. Steele, *J. Chem. Phys.*, 38, n° 10, 1963, p. 2404.
([2]) R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 42, n° 2, 1965, p. 637.
([3]) Y. Rocard, *J. Phys. Rad.*, 7, n° 4, 1933, p. 241.
([4]) K. F. Hertzfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, n° 17, 1964, p. 3268.
([5]) E. Constant, *Thèse Doctorat d'État*, Lille, 1963.
([6]) A. Hadni, *Ann. Phys.*, 9, 1964, p. 9-27.

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille, Nord.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Effet électro-optique dans certains verres de couleur.* Note (*) de MM. **François Gires** et **Michel Paillette**, présentée par M. Maurice Ponte.

Lors d'une Note précédente (1), nous avions signalé un effet électro-optique particulièrement fort dans certains verres de couleur (RG 8 et RG 10 de Schott).

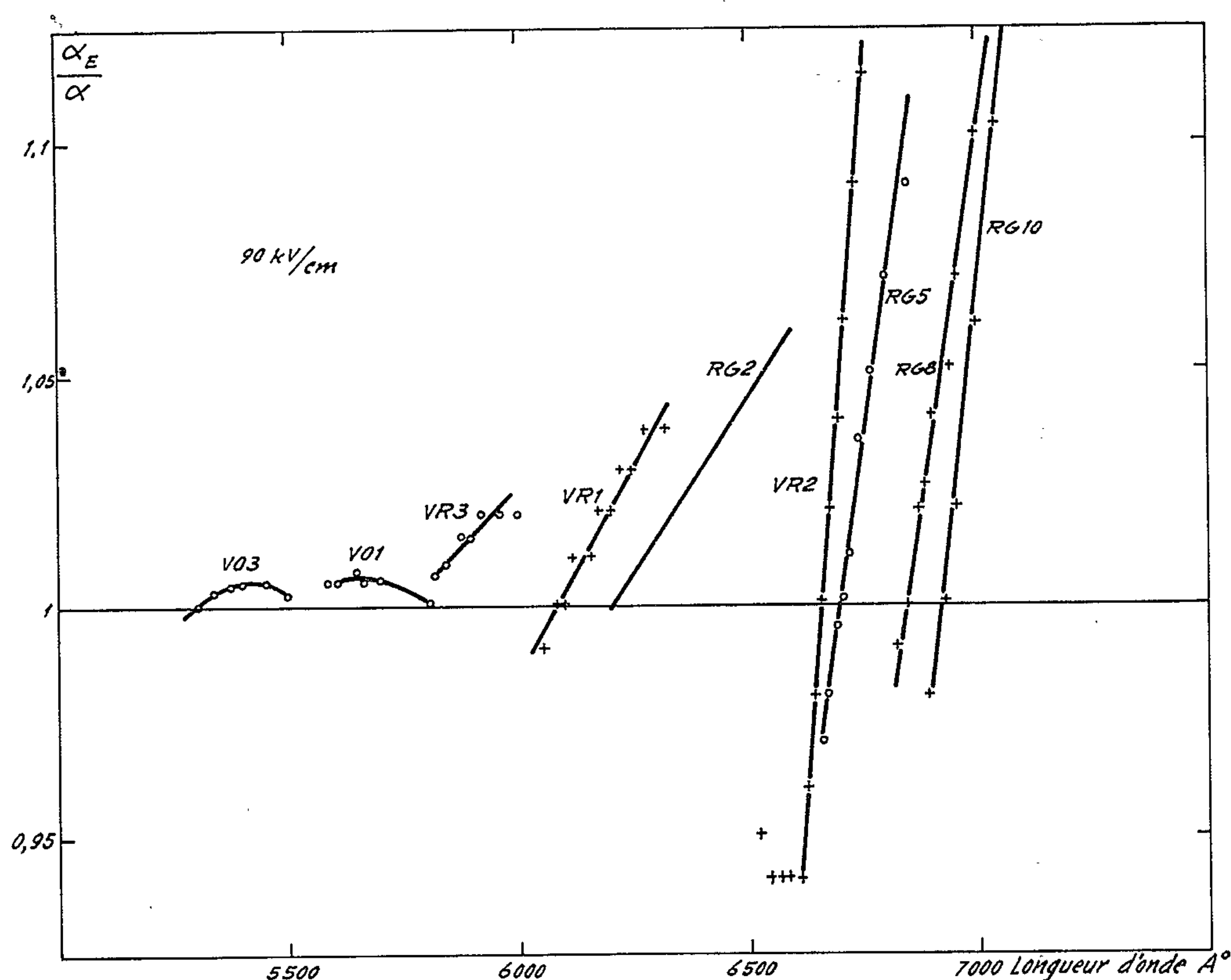


Fig. 1. — Rapport α_E (coefficient d'absorption en présence de champ électrique) sur α (en l'absence de champ)
VR_1, VR_2, VR_3, VO_1, VO_2, fabrication Sovirel;
RG_2, RG_5, RG_8, RG_{10}, fabrication Schott.

Une étude moins superficielle nous a montré que cet effet existe dans toute une famille de verres contenant du sulfure de cadmium et du séléniure de cadmium. Cet effet est à rapprocher de l'effet Franz Keldysch dans les semi-conducteurs, effet ayant donné lieu à de récents travaux [(2), (3), (4)].

Le dispositif expérimental a déjà été décrit. On applique par l'intermédiaire d'électrodes liquides, un champ électrique longitudinal et l'on note la modification de l'absorption optique dans la direction du champ

électrique. On a, d'autre part, vérifié que l'effet gardait le même ordre de grandeur lors de l'application d'un champ électrique transversal.

Quelques résultats sont portés sur la figure 1 où l'on voit en fonction de la longueur d'onde, l'évolution du rapport entre le coefficient d'absorption (cm^{-1}) en présence de champ électrique, et le coefficient d'absorption en l'absence de champ électrique (*fig.* 2). Pour les verres riches en sélénium (rouge foncé), le champ électrique augmente l'absorption aux grandes

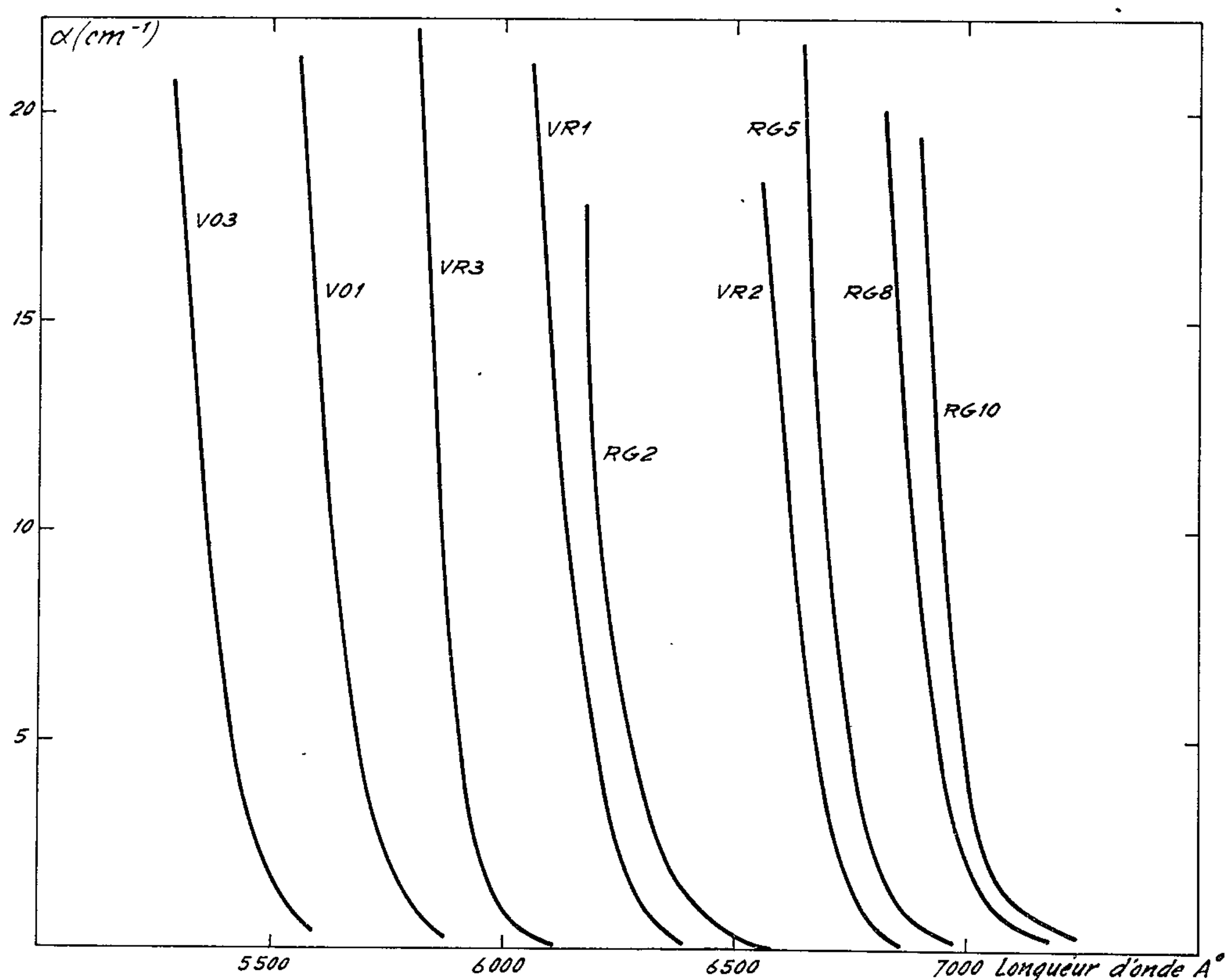


Fig. 2. — Coefficient d'absorption α(en cm^{-1}) (base *e*) pour les verres étudiés dans la figure 1.

longueurs d'onde et la diminue aux petites. Dans les verres ne contenant presque que du sulfure de cadmium (orange et jaune), l'effet est faible et correspond toujours à une augmentation de l'absorption.

Sans vouloir prendre position sur la structure de ces verres (dont la couleur n'est révélée qu'à la suite de traitements thermiques), nous ne pouvons nous empêcher de rapprocher ces résultats de ceux prévus [(2), (3)] et constatés (4) sur les semi-conducteurs. La dépendance en fonction de la longueur d'onde est la même et si les effets sont plus faibles, il faut se rappeler que les verres sont peu concentrés en sulfure de cadmium et séléniure de cadmium ce qui a d'ailleurs comme conséquence de rendre les échantillons parfaitement isolants.

Malgré la petitesse relative des effets décrits ci-dessus, cette famille de verres colorés reste utilisable pour la modulation de lumière. Une autre utilisation possible est la synchronisation de lasers déclenchés, ces verres ayant leur absorption violemment dépendante de l'intensité lumineuse qui les traverse.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Bret et Gires, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3469.

(2) Callaway, *Phys. Rev.*, 134 A, 1964, p. 998.

(3) Chester et Fritsche, *Phys. Rev.*, 139 A, 1965, p. 518.

(4) Lambert, *Phys. Rev.*, 138 A, 1965, p. 1569.

(*Département de Physique appliquée de la C. S. F.,*
Domaine de Corbeville, Orsay, Seine-et-Oise.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption singulet-singulet et triplet-triplet de quelques diazines en solution cristallisée à 77°K.* Note (*) de MM. **Pierre Loustauneau** et **Guy Nouchi**, transmise par M. Auguste Rousset.

On décrit la structure de vibration des bandes $n \rightarrow \pi^*$ de cinq diazines en solution cristallisée à 77°K. Dans le proche ultraviolet on observe des transitions triplet-triplet pour trois d'entre elles (pyrimidine, quinoxaline et phénazine) qu'on compare à celles prévues pour les carbures homocycliques correspondants. Fortuitement, on obtient la fluorescence du cristal de pyrazine.

Les diazines isoélectroniques du benzène (pyrazine, pyrimidine, pyridazine) ont fait l'objet de nombreuses études récentes tant en luminescence qu'en absorption. Alors que la structure fine des spectres de phosphorescence ne s'obtient qu'à partir des solutions cristallisées à basse température (1), les mesures d'absorption ont été faites jusqu'ici en phase vapeur. Pour éliminer la difficulté d'attribution des bandes (o, o) due à l'existence de « bandes chaudes » et pour se placer dans les conditions d'émission, il nous a paru intéressant d'étudier l'absorption des trois diazines citées et de deux autres (quinoxaline et phénazine) en solution cristallisée à 77°K. Outre les bandes singulet-singulet qui correspondent à l'absorption de la molécule à partir de son état électronique fondamental, nous avons alors mis en évidence l'existence de bandes d'absorption triplet-triplet dans le proche ultraviolet et le visible. Le montage utilisé a été décrit par ailleurs (2).

La grande sensibilité des molécules étudiées à la polarité du solvant, qui résulte de l'existence d'un doublet libre sur chaque atome d'azote, exige l'emploi de solvants inertes. Les propriétés spectrales observées, tant en absorption qu'en luminescence, peuvent être complètement différentes de celles obtenues à l'état vapeur ou indiquées dans la présente Note si cette précaution n'est pas prise (par exemple si l'on emploie l'alcool ou l'eau comme solvant).

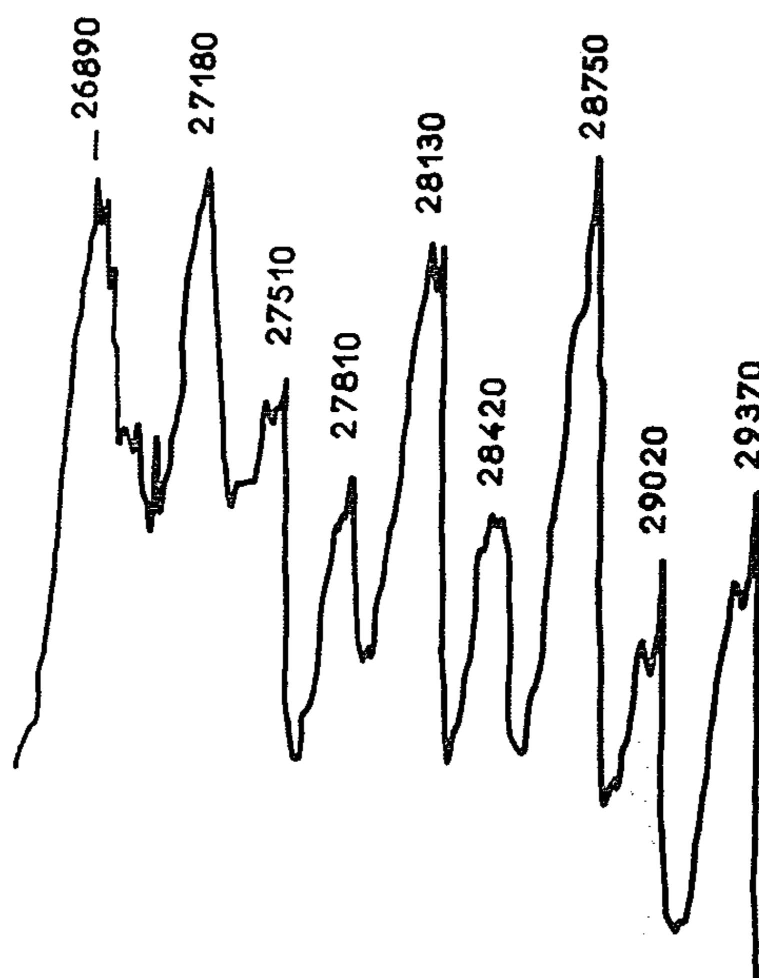
Spectres d'absorption singulet-singulet ($n \rightarrow \pi^*$). — Nous avons obtenu la structure fine de vibration des bandes $n \rightarrow \pi^*$ en employant comme solvants les hydrocarbures saturés suivants : le cyclohexane pour les diazines isoélectroniques du benzène, le pentane-*n* pour la quinoxaline et l'heptane-*n* pour la phénazine.

Étant donné l'influence de la vitesse du refroidissement sur le profil des bandes vibroniques, il convient de préciser que nos solutions cyclohexaniques à 10^{-3} mole/l ont été « trempées » à la température de l'azote liquide.

Pyrazine. — On observe deux systèmes : entre 3 000 et 3 300 Å la bande $n \rightarrow \pi^*$ apparaît finement structurée; au-dessous de 2 700 Å la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ est dépourvue de structure.

La bande $n \to \pi^*$ a son origine en $\nu_0 = 30\,440\ \mathrm{cm}^{-1}$ qui est la bande la plus intense. Les autres bandes peuvent être classées dans les progressions $\nu_1 = \nu_0 + 587\,n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) et $\nu_2 = \nu_0 + 1377 + 587\,p$ ($p = 0, 1, 2$). La forte bande en $30\,836\ \mathrm{cm}^{-1}$ ($\nu_0 + 396$) échappe à cette classification. La même anomalie a été constatée à l'état vapeur ([3]). Les fréquences de vibration 587 et $1377\ \mathrm{cm}^{-1}$ de l'état électronique excité correspondent respectivement aux modes 6 *a* et 19 *b* du benzène ([4]).

D'autres bandes, de plus faible intensité, correspondent à d'autres modes vibratoires mais ne donnent pas naissance à des séquences simples.



Fluorescence du cristal de pyrazine. — Lorsqu'on refroidit très lentement une solution concentrée (10^{-2} mole/l) de pyrazine dans le cyclohexane, on observe, en outre, une fluorescence que nous attribuons au cristal de pyrazine : au cours du refroidissement, la matrice cyclohexanique éjecte des cristallites responsables de cette luminescence. En effet, nous avons vérifié l'existence d'une telle émission, finement structurée, en excitant le cristal de pyrazine par la raie 3132 Å du mercure (*figure*). Il est remarquable que la pyrazine, à l'état cristallin pur, donne lieu à une fluorescence directe alors que, en solution rigide étendue, elle ne présente qu'une phosphorescence triplet-singulet.

Pyrimidine. — On observe, dans la bande $n \to \pi^*$, les progressions $\nu_1 = \nu_0 + 620\,n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) et $\nu_2 = \nu_0 + 1017 + 620\,p$ ($p = 0, 1, 2$) qui correspondent aux raies les plus intenses. La bande (0, 0) est la plus intense et se situe en $\nu_0 = 30\,780\ \mathrm{cm}^{-1}$. Comme dans le cas de la pyrazine, les séquences sont courtes, l'intensité décroissant très vite à partir de l'origine.

La fréquence 620 cm^{-1} de l'état excité correspond au mode 6 *a* du benzène et 1017 cm^{-1} correspond au mode 12 (5).

Pyridazine. — La première bande a pour nombre d'onde $\nu_0 = 26\,738$ cm^{-1}, résultat voisin de celui obtenu en phase vapeur (6). La vibration prédominante a une fréquence de 566 cm^{-1} et ne peut être pointée qu'avec une précision médiocre car la structure de la bande $n \rightarrow \pi^*$, pour la pyridazine, est beaucoup moins nette que celle des deux isomères déjà cités.

Quinoxaline. — Le pentane-*n*, bien qu'excellent solvant pour l'émission, ne conduit pas à une bonne résolution des bandes d'absorption.

Phénazine. — Dans l'heptane-*n*, la structure de vibration de la bande $n \rightarrow \pi^*$ comprend les progressions courtes $\nu_1 = \nu_0 + 414\,n\,(n = 0, 1, 2, 3)$ et $\nu_2 = \nu_0 + 243 + 372\,p\,(p = 0, 1, 2)$; la bande (0, 0) située en $\nu_0 = 22\,868$ cm^{-1} est la plus intense.

Spectres d'absorption triplet-triplet. — Nous indiquons dans le tableau ci-dessous l'ensemble de nos résultats relatifs à l'absorption triplet-triplet des diazines entre 2 500 et 6 000 Å. Les mesures ont été faites sur des solutions étendues (10^{-3} mole/l) cristallisées à 77°K. La première colonne du tableau indique, dans nos conditions expérimentales, la population de l'état triplet le plus bas exprimée en pourcentage de molécules dans cet état par rapport au nombre total de molécules.

Les bandes triplet-triplet observées sont larges et de faible intensité, sauf dans le cas de la phénazine. Nous donnons dans la deuxième colonne leurs limites spectrales.

Diazine (solvant).	Population de l'état triplet (%).	Domaine spectral des bandes $T^* \leftarrow T$ (Å).
Pyrazine (cyclohexane)	(85 ± 5)	Néant
Pyrimidine (cyclohexane)	50 ± 5	2 700-3 400
Pyridazine (cyclohexane)	8 ± 3	3 600-4 000
Quinoxaline (pentane-*n*)	< 5	3 800-4 200
Phénazine (heptane-*n*)	< 5	3 900-4 300

Rappelons, qu'après illumination des molécules dans leur état triplet, on vérifie qu'il n'y a pas eu de décomposition photochimique dans la solution étudiée.

Les bandes triplet-triplet observées pour la quinoxaline et la phénazine sont situées dans la même région spectrale que celles obtenues pour le naphtalène et l'anthracène respectivement [(2), (7)] en solution dans les mêmes solvants à 77°K.

Dans le cas de la pyrimidine où le triplet le plus bas est d'origine $\pi \rightarrow \pi^*$ (8), on peut penser que la transition triplet-triplet observée correspondrait à celle qu'on attend pour le benzène mais qui n'a pu encore être obtenue.

Le niveau triplet atteint aurait une énergie d'environ 7,2 eV en bon accord avec la valeur 7,017 eV récemment calculée pour la transition $^3E_{2g} \leftarrow {}^3B_{1u}$ du benzène (9).

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) P. Loustauneau, G. Nouchi et A. Rousset, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2928.

(2) R. Lochet et G. Nouchi, *J. Phys.*, 24,, 1963, p. 765.

(3) R. C. Hirt, *Spectrochimica Acta*, 12, 1958, p. 114.

(4) R. C. Lord, A. L. Marston et F. A. Miller, *Spectrochimica Acta*, 9, 1957, p. 113.

(5) J. D. Simmons, *Ph. D. Thesis*, 1963, Nashville, Tennessee.

(6) K. K. Innes, J. A. Merritt, W. C. Tischner et S. G. Tilford, *Nature*, 187, 1960, p. 500.

(7) D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 670.

(8) P. Loustauneau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3763.

(9) W. Woznicki, J. Dolewski, K. Jankowski, J. Karwowski et S. Kwiatkowski, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 12, 1964, p. 655.

(Laboratoire d'Optique moléculaire de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde).

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption, dans l'ultraviolet lointain, de l'oxyde azotique en matrice, à basse température.* Note (*) de M. **Jean-Yves Roncin** et Mme **Nicole Damany**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs ont étudié les bandes situées dans la région de Schumann, de l'oxyde azotique en matrice d'argon à la température de l'hélium liquide. Toutes les transitions de Rydberg du gaz disparaissent, les interactions homogènes sont donc supprimées et les séries de non-Rydberg retrouvent leur régularité.

A la suite de notre travail sur l'absorption de l'oxyde de carbone et de l'azote solides [1], nous avons étudié, dans les mêmes conditions expérimentales, l'absorption de NO solide entre 2100 et 1100 Å à 4,2°K.

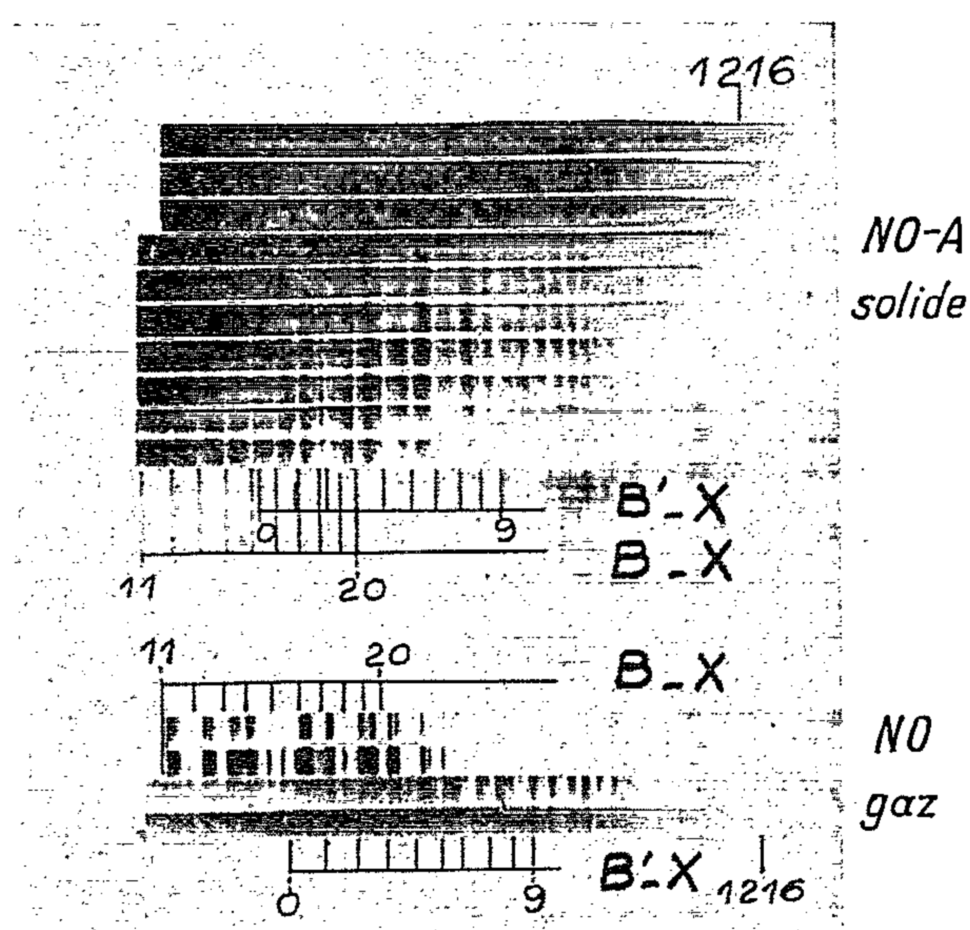
NO est une molécule particulièrement intéressante, puisque tous ses niveaux de Rydberg se trouvent dans cette région spectrale et que son premier potentiel d'ionisation est faible [9,27 eV [2]].

Dans une étude antérieure, Granier-Mayence et Romand [3] avaient obtenu le spectre d'absorption de NO solide à 20°K jusqu'à 1600 Å. Nous avons prolongé cette étude à 4,2°K et jusqu'à 1100 Å. Comme ces auteurs nous retrouvons la bande large située vers 2100 Å et attribuée par eux à N_2O_2, mais nous n'observons aucune absorption discrète, ce qui prouve qu'une température plus basse n'empêche pas l'association des molécules NO en N_2O_2. On pouvait s'attendre à ce que l'isolement des molécules de NO dans une matrice neutre permette de retrouver dans le solide des transitions du gaz. Pourtant Pollack et Broida [4] n'avaient observé aucune absorption discrète au-dessus de 2 000 Å, bien que la transition de Rydberg $A^2\Sigma^+ — X^2\Pi$ s'y trouve. Par contre, au-dessous de 2100 Å, nous observons dans le spectre de NO en matrice d'argon une quarantaine de bandes discrètes entre 1950 et 1360 Å, ainsi qu'une large bande dont le maximum se situe vers 2 015 Å, et qui a le même aspect que celle observée dans le solide pur vers 2100 Å. Il semble donc qu'il se forme une quantité appréciable de N_2O_2 malgré le piégeage de NO.

La figure reproduit des spectres de NO dans l'argon à 4,2°K correspondant à des épaisseurs de dépôt de 5 000 Å à 15 000 Å, pour une dilution d'environ 1 molécule de NO pour 600 atomes d'argon. On assiste à une simplification considérable du spectre du solide par rapport à celui du gaz qui est donné pour comparaison. Le tableau donne la position et le déplacement par rapport au gaz des bandes du solide qu'on a pu associer à des transitions du gaz. On donne également les écarts vibrationnels dans le gaz et dans le solide.

On sait maintenant que le gaz comporte deux types bien distincts de transitions : d'une part, les états de Rydberg, qui ont pour configuration... $(\sigma_u 2p)^2(\pi_u 2p)^4 \lambda nl (n \geqq 3)$ et dont les écarts vibrationnels sont

de l'ordre de 2 400 cm^{-1}, d'autre part, les états de non-Rydberg qui ont pour configuration ... $(\lambda 2p)^m (m = 1$ ou $2)$ et dont les écarts vibrationnels sont de l'ordre de 1 100 cm^{-1}. Nous allons voir que l'isolement dans une matrice solide met nettement en relief la différence de comportement entre ces deux types de transitions. Pour toutes les molécules étudiées jusqu'ici à 20°K, les séries de Rydberg disparaissent (7). On pouvait se demander si elles subsisteraient dans une molécule de faible dimension comme NO ($r_e = 1{,}15$ Å) et à des températures inférieures. Or, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pu constituer, à partir des bandes observées dans le solide en matrice, aucune série dont les écarts s'apparentent à ceux d'une série de Rydberg. Par contre, la plupart des bandes s'ordonnent



très bien en suites correspondant aux transitions autres que celles de Rydberg. Quelques bandes n'ont pu être classées mais elles se trouvent pour la plupart dans une région où le spectre du gaz est encore mal connu et en voie d'analyse (2). La correspondance définitive ne pourra être établie que lorsque les séries L et P auront été démêlées.

$B^2\Pi - X^2\Pi$: l'interaction avec les niveaux de Rydberg C, H' et K disparaissant, les écarts irréguliers dans le gaz retrouvent une grande régularité dans le solide.

$B'^2\Delta - X^2\Pi$: la perturbation du niveau $v' = 6$ due à l'état F disparaît également.

$G^2\Sigma^- - X^2\Pi$: G — X pour $v' > 1$ et B' — X pour $v' > 3$ sont voisines de moins de 100 cm^{-1} dans le gaz; les bandes correspondantes du solide ne sont pas séparables par suite de leur élargissement.

$I^2\Sigma^+ - X^2\Pi$: dans le gaz cette série est fortement prédissociée par l'état répulsif $A'^2\Sigma^+$ et les premiers termes manquent. Aussi est-il difficile

$B'^2\Delta - X^2\Pi$ (β').

$v'' = 0$.	Gaz ([2]).		Solide.	
$v' =$	ν (cm^{-1}).	$\nu_{v'_i} - \nu_{v'_j}$.	ν (cm^{-1}).	$\nu_{v'_i} - \nu_{v'_j}$.
0.....	60 036	–	59 480	–
1.....	61 213	1177	60 660	1180
2.....	62 367	1154	61 825	1165
3.....	63 486	1119	62 950	1125
4.....	64 601	1115	64 045	1095
5.....	65 637	1026	65 085	1040
6.....	–	–	66 125	1040
7.....	67 700	–	67 130	1005
8.....	68 620	920	68 060	930
9.....	69 517	897	68 970	910

$G^2\Sigma^- - X^2\Pi$ (β^*).

$v'' = 0$.	Gaz ([6]).		Solide.	
$v' =$	ν (cm^{-1}).	$\nu_{v'_i} - \nu_{v'_j}$.	ν (cm^{-1}).	$\nu_{v'_i} - \nu_{v'_j}$.
0.....	62 503	–	62 095	–
1.....	63 567	1064	63 150	1055
2.....	64 606	1049	64 045?	–
3.....	65 620	1014	65 085?	–
4.....	66 593	973	66 125	–
5.....	66 575	982	67 130	1005
6.....	68 511	936	68 060	930
7.....	69 420	909	68 970	901

$B^2\Pi - X^2\Pi$ (β).

$v'' = 0$.	Gaz [([2]), ([5]), ([6])]		Solide.	
$v' =$	ν (cm^{-1}).	$\nu_{v'_i} - \nu_{v'_j}$.	ν (cm^{-1}).	$\nu_{v'_i} - \nu_{v'_j}$.
6.....	51 425	–	51 245	–
7.....	52 366	941	52 190	945
8.....	53 295	929	53 110	920
9.....	54 203	908	54 020	910
10.....	55 107	904	54 925	905
11.....	55 984	877	55 810	885
12.....	56 878	894	56 690	880
13.....	57 772	894	57 545	850
14.....	58 564	792	58 400	855
15.....	59 467	903.	59 230	830
16.....	60 341	974	60 050	820
17.....	61 103	762	60 820	770
18.....	61 874	771	61 540	720
19.....	62 623	749	62 320?	780
20.....	(63 300)	677	62 950	630

$I^2\Sigma^+ - X^2\Pi$.

$v'' = 0$.	Gaz ([2]).		Solide.	
$v' =$	ν (cm^{-1}).	$\nu_{v'_i} - \nu_{v'_j}$.	ν (cm^{-1}).	$\nu_{v'_i} - \nu_{v'_j}$.
4.....	(67 932)	–	67 880	–
5.....	68 928	996	68 970	1090
6.....	69 993	1065	69 920	950
7.....	70 935	942	70 725	805

Bandes non classées du solide.

63 815.....	–	69 660.....	Faible
65 995.....	Faible	70 285.....	–
66 400.....	»	70 525.....	Faible
66 660.....	»	71 355.....	Diffuse
61 915.....	–	72 115.....	–
68 205.....	–	72 235.....	–
68 770.....	–	72 860.....	–
69 425.....	Faible	73 510.....	–

de déterminer à partir de quel niveau de vibration cette série reste prédissociée dans le solide. Cependant, il semble qu'elle soit peu modifiée de ce point de vue.

Des expériences, à la température de l'hélium pompé sont en cours. Elles devraient nous permettre, d'une part, d'examiner le comportement des transitions de Rydberg à une température encore plus basse, d'autre part d'opérer, dans de bonnes conditions, avec une matrice de néon et peut-être de compléter la classification des bandes du solide si, par exemple, les séries I — X et B′ — X sont déplacées différemment par le cristal de néon.

Il reste à expliquer pourquoi, dans le cas des molécules, des transitions de même niveau énergétique se comportent de façon aussi radicalement différente dans le solide, alors que dans le cas d'un atome, les transitions

qui appartiennent toutes au type de Rydberg, se retrouvent à l'état solide. La voie est donc ouverte à l'étude systématique expérimentale et théorique de ce problème pour un plus grand nombre de molécules.

(*) Séance du 8 novembre 1965.
(1) J.-Y. Roncin et N. Damany, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6069.
(2) K. Dressler et F. Miescher, *Astrophys. J.*, 141, 1965, p. 1266.
(3) J. Granier-Mayence et J. Romand, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1148.
(4) G. L. Pollack et H. P. Broida, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2012.
(5) A. Lagerqvist et E. Miescher, *Helvetica, Phys. Acta.*, 31, 1958, p. 221.
(6) E. Miescher, *J. Quant. Spect. Rad. Transf.*, 2, 1962, p. 421.
(7) J.-Y. Roncin, S. Y. Ch'en, J. Granier, N. Damany-Astoin, *Spect. Chim. Acta*, 18, 1962, p. 907.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur le spectre d'absorption de l'eau et de l'eau lourde dans l'ultraviolet.* Note (*) de Mme **Hélène Larzul**, M. **François Gélébart** et Mme **Andrée Johannin-Gilles**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les auteurs ont déterminé expérimentalement le coefficient d'extinction de l'eau et de l'eau lourde entre 4 000 et 2 300 Å et présentent les résultats sous forme de courbes.

Dans le domaine de longueur d'onde considéré, de nombreuses mesures d'adsorption de l'eau ont été effectuées mais les résultats des différents auteurs sont assez dispersés. Les séries de mesures les plus complètes sont celles de Lenoble et Saint-Guilly [1], de Sawyer [2], de Hulburt et Dawson [3], de Hodgman [4] et de Hulburt [5].

Pour l'eau lourde, aucune mesure d'adsorption n'a été effectuée, à notre connaissance, entre 2 300 et 3 900 Å. Les mesures de Sullivan [6] dans le visible s'étendent au-dessus de 3 900 Å, celles de Doucet [7] dans l'ultraviolet lointain entre 1980 et 1880 Å.

Nos mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrographe Jarrell-Ash à réseau. La dispersion moyenne du système est de 5 Å/mm.

La source de lumière est une lampe Cunow WHS 200 au deutérium dont l'alimentation est stabilisée. Les fluctuations de l'intensité lumineuse sont inférieures à 1 %.

Les cuves d'absorption utilisées sont des cuves cylindriques en nickel de longueurs respectives 90,0 et 10 8 cm, fermées par des fenêtres de quartz. Un diaphragme de 5 mm de diamètre limite l'ouverture du faisceau de lumière parallèle et évite les réflexions éventuelles sur les parois.

L'eau bidistillée dans un appareillage en quartz à évaporation sans ébullition, est recueillie dans un ballon en quartz et utilisée dès l'obtention d'une quantité suffisante. Dans ces conditions la conductivité de l'eau est $1{,}1 . 10^{-6}\ \Omega^{-1} . \text{cm}^{-1}$ à 1000 Hz et 25°C.

L'eau lourde, fournie par le Commissariat à l'Énergie Atomique, a une concentration en oxyde de deutérium de 99,76 %.

Une première série de mesures a été effectuée par spectrophotométrie photographique, l'étalonnage en densités optiques étant réalisé au moyen d'un filtre à échelons Jarrell-Ash.

Pour éviter l'utilisation de la plaque photographique et réduire l'erreur inhérente à cet intermédiaire supplémentaire, un dispositif de sortie photoélectrique a été adopté sur le spectrographe et une seconde série de mesures a été effectuée avec un photomultiplicateur 51 AVP de la Radiotechnique. Un film de salicylate de sodium est introduit devant le photomultiplicateur pour les mesures en dessous de 3 000 Å. La réponse linéaire

du photomultiplicateur et de la chaîne d'amplification a été vérifiée à l'aide d'un filtre à échelons Jarrell-Ash de densités optiques connues.

Les mesures ont d'abord été faites en comparant l'absorption d'une cuve remplie d'eau à la même cuve remplie d'air. Ce processus nécessitait l'introduction de corrections correspondant à la différence des quantités

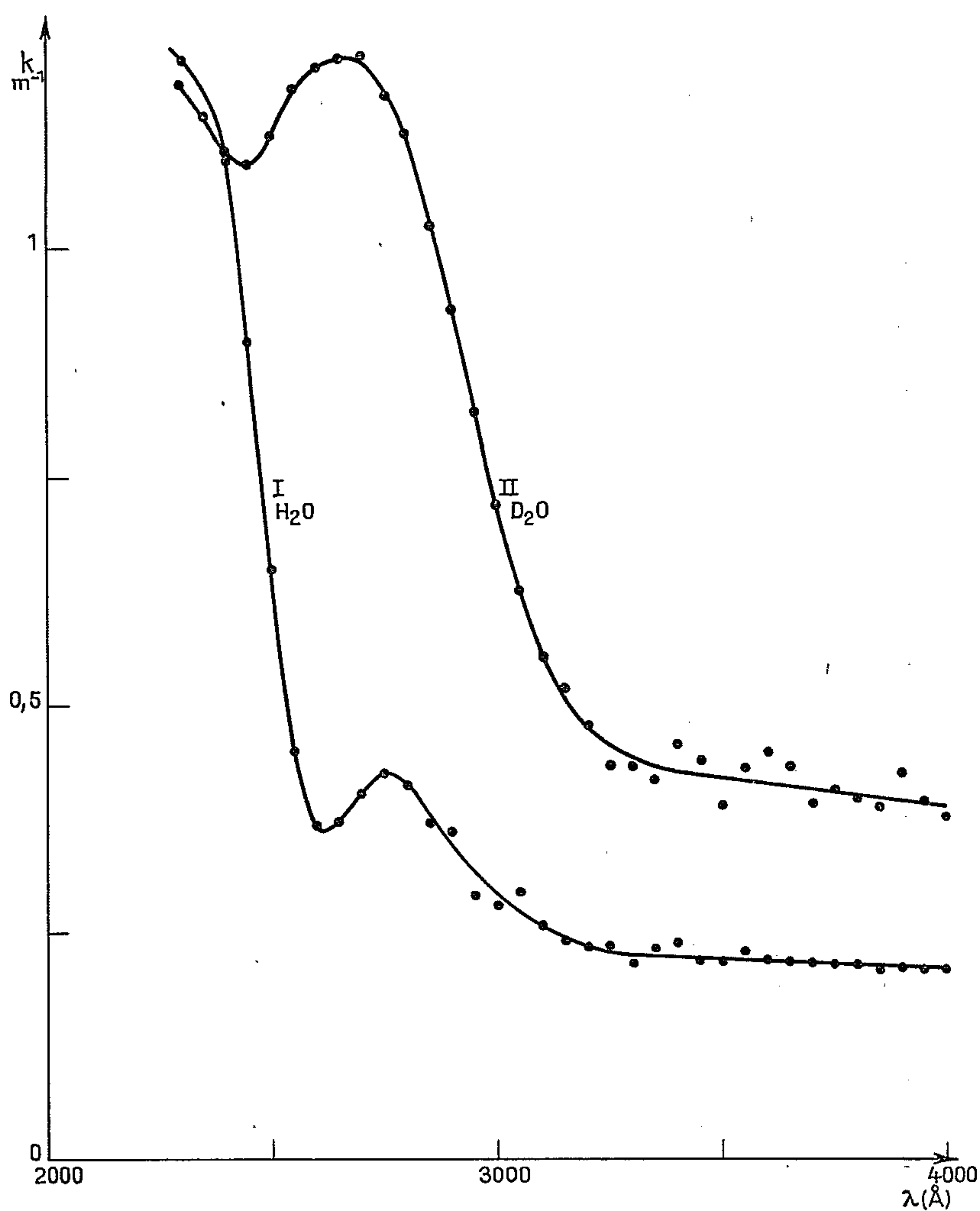


Fig. 1.

de lumière perdues par réflexion sur les fenêtres de quartz, les pouvoirs réflecteurs étant évidemment différents pour les dioptres quartz/air et quartz/eau. De plus, ces corrections dépendent des longueurs d'onde.

Pour éliminer ces corrections, une mesure différentielle d'absorption a été effectuée en comparant successivement deux cuves de longueurs différentes et remplies de la même substance. Ceci revenait à mesurer l'absorption d'une cuve de longueur 79,2 cm, sans avoir à effectuer de correction.

Il a été préalablement vérifié, pour plusieurs longueurs d'onde, que le facteur de transmission des deux cuves pleines d'air est le même et qu'on peut repérer la position de chaque cuve sur le faisceau lumineux avec une précision telle que l'intensité transmise varie de moins de 1 % si l'on enlève cette cuve et si on la remet en position.

Les deux méthodes de détection photographique et photoélectrique ont donné des résultats pratiquement identiques aux erreurs d'expérience

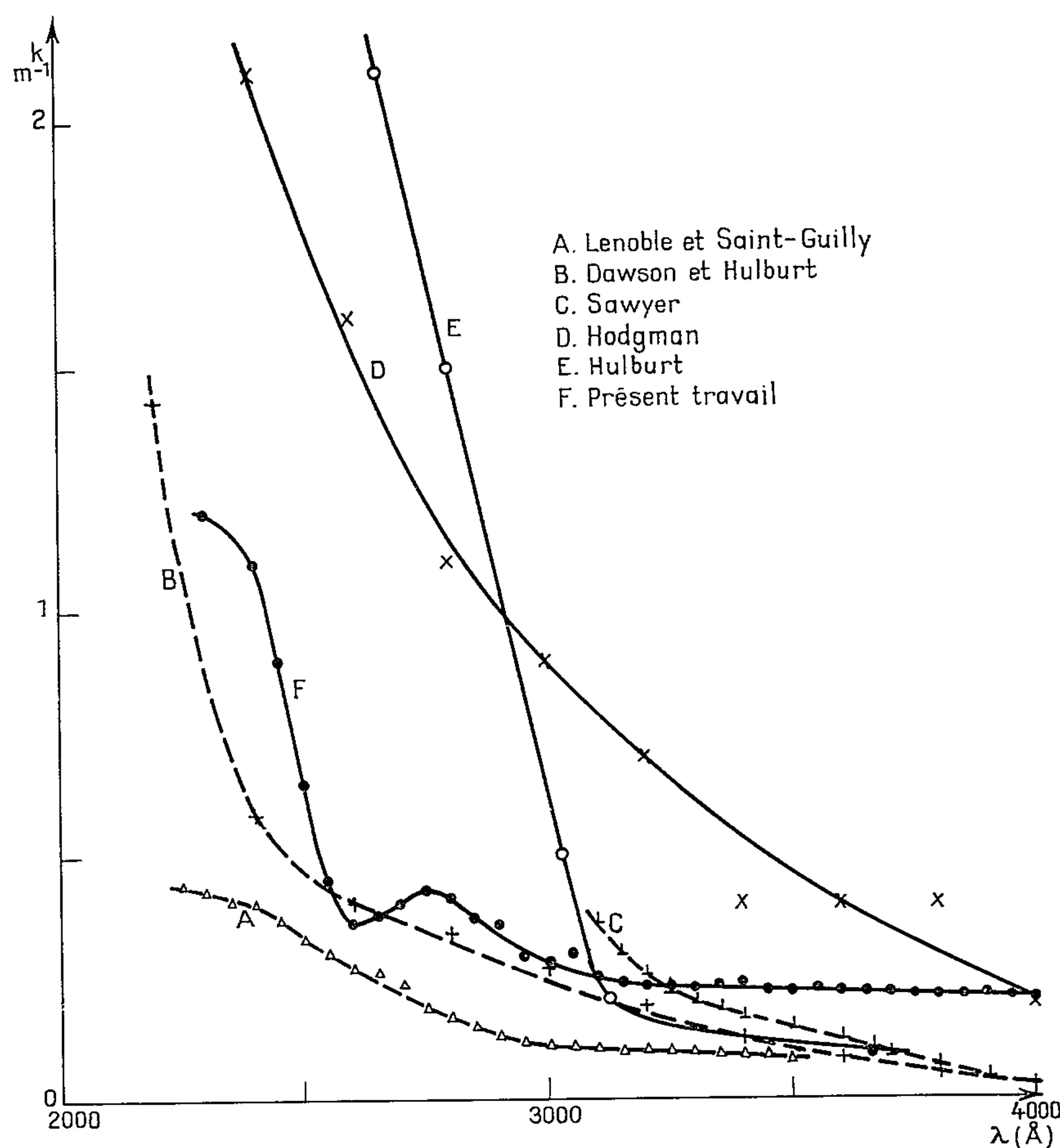


Fig. 2.

près. Les coefficients d'extinction calculés avec les deux cuves de longueur l_1 et l_2 considérées séparément en effectuant les corrections annoncées sont du même ordre de grandeur que les coefficients d'extinction obtenus directement par la méthode différentielle.

Les courbes I et II de la figure 1 donnent, en fonction de la longueur d'onde, les valeurs du coefficient d'extinction de H_2O et D_2O obtenus par la méthode différentielle et par photométrie photoélectrique, qui semblent les plus précises.

Soient I_1 et I_2 les intensités lumineuses transmises par les cuves de longueur l_1 et l_2. Le coefficient d'extinction K est défini par $K = [1/(l_1 - l_2)] \log_{10} I_2/I_1$.

Les points exp[illegible]entaux correspondant aux valeurs moyennes d'au moins trois mesures différentielles. L'incertitude sur les mesures est évoluée à 0,1 m^{-1} entre 3 000 et 4 000 Å, région de forte transparence, et est nettement inférieure en dessous de 3 000 Å. Les courbes présentent des maximums faibles respectivement à 2 750 et 2 700 Å.

La figure 2 permet de comparer les valeurs des coefficients d'extinction de l'eau que nous avons obtenues à celles données par les auteurs précédents.

Pour H_2O nos résultats sont en assez bon accord avec ceux de Dawson et Hulburt en dessous de 3 000 Å. Ils sont plus faibles que ceux de Hodgman et supérieurs à ceux de Sawyer, Hulburt et Dawson, Lenoble et Saint-Guilly au-dessus de 3 000 Å.

Pour D_2O, l'absorption est supérieure à celle de H_2O jusqu'à 2400 Å, puis lui devient inférieure.

Vers 4 000 Å, nos valeurs des coefficients d'extinction sont supérieures à celles de Sullivan; mais il faut noter que le décalage entre les valeurs de Sullivan (6) et les nôtres est dans le même sens pour H_2O. Vers 2 300 Å, nous constatons, comme Doucet (7) vers 1980 Å, une transparence accrue de D_2O par rapport à H_2O.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) J. LENOBLE et B. SAINT-GUILLY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 954.
(2) W. R. SAWYER, *Const. Can. Biol. and Fish.*, 7, 1931, p. 75.
(3) L. H. DAWSON et E. O. HULBURT, *J. Opt. Soc. Amer*, 24, 1934, p. 175.
(4) C. D. HODGMAN, *J. Opt. Soc. Amer*, 23, 1933, p. 426.
(5) E. O. HULBURT, *J. Opt. Soc. Amer*, 17, 1928, p. 15.
(6) S. A. SULLIVAN, *J. Opt. Soc. Amer*, 53, n° 8, 1963, p. 962-968.
(7) J. DOUCET, *Thèse*, Paris, 1944, chap. I.

(*Collège Scientifique Universitaire, Brest, Finistère.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Largeur des raies de résonance paramagnétique acoustique d'un mélange de spins électroniques.* Note (*) de MM. **Robert Guermeur**, **Jacques Joffrin**, **Alain Levelut**, et **Jean Penné**, présentée par M. Jean Laval.

Nous avons établi les formules donnant les deuxième et quatrième moments centrés des raies de résonance d'une espèce de spins $S > 1/2$ en présence d'autres espèces de spins $S' \geq 1/2$, lorsque la transition est induite par des phonons.

Les interactions spin-spin (interactions dipolaires et effet d'échange) produisent un élargissement des raies de résonance paramagnétique.

Van Vleck [1] a calculé, dans le cas où la transition est induite par des photons, les moments de la fonction normalisée $f(\omega)$ représentant la forme de la raie.

En résonance paramagnétique acoustique, il faut faire intervenir deux faits nouveaux :

pour $S > 1/2$, l'hamiltonien d'interaction spins-phonons est quadratique par rapport aux variables de spins [2];

la distance entre spins voisins n'est pas toujours négligeable devant la longueur d'onde ultrasonore.

L'influence de ce dernier point a été traitée dans le cas d'un spin $1/2$ par Stevens et Tucker [3].

Le cas $S > 1/2$ a été considéré, en négligeant l'effet de la longueur d'onde, par Loudon [4].

Nous avons calculé à l'aide des formules classiques [5] :

$$\hbar^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle = -\frac{\mathrm{tr}[\mathcal{H}', \mathrm{I}]^2}{\mathrm{tr}\,\mathrm{I}^2},$$

$$\hbar^4 \langle \Delta\omega^4 \rangle = \frac{\mathrm{tr}[\mathcal{H}', [\mathcal{H}', \mathrm{I}]]^2}{\mathrm{tr}\,\mathrm{I}^2},$$

le deuxième moment centré $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ et le quatrième $\langle \Delta\omega^4 \rangle$ des raies de résonance de spins $S > 1/2$ en présence d'une autre sorte de spins $S' \geq 1/2$. Les spins S, repérés par les indices i, j sont en nombre N; les spins S' sont désignés par les indices p, q. Les hypothèses de ces calculs sont celles de Van Vleck; en outre, nous avons négligé l'effet introduit par la longueur d'onde finie des ultrasons.

Nous avons adopté les notations de Loudon [5] où

$$\mathrm{I} = \sum_i \left\{ A\left(3(S_z^i)^2 - (\vec{S}^i)^2\right) + B(S_z^i S_+^i + S_+^i S_z^i) + B^*(S_z^i S_-^i + S_-^i S_z^i) + C(S_+^i)^2 + C^*(S_-^i)^2 \right\}$$

est l'hamiltonien d'interaction spins-phonons.

L'hamiltonien tronqué d'interaction spin-spin [1] s'écrit

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_{SS} + \mathcal{H}'_{SS'} + \mathcal{H}'_{S'S'}.$$

Dans cette formule

$$\mathcal{H}'_{SS} = \sum_{i<j} C_{ij} (S_+^i S_-^j + S_-^i S_+^j) + \sum_{i<j} D_{ij} S_z^i S_z^j$$

est l'hamiltonien tronqué d'interaction spin-spin pour les spins S, où on a posé

$$C_{ij} = \frac{1}{2} J_{ij} - \frac{1}{4} \frac{g^2\beta^2}{r_{ij}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{ij}),$$

$$D_{ij} = J_{ij} + \frac{g^2\beta^2}{r_{ij}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{ij}),$$

$\mathcal{H}'_{S'S'}$ est obtenu en remplaçant S par S′ et g, i, j par g', p, q dans $\mathcal{H}'_{SS}$.

$\mathcal{H}'_{SS'} = \sum_{i,p} D_{ip} S_z^i S_z'^p$ est l'hamiltonien tronqué d'interaction spin-spin entre les spins S et les spins S′; on a posé

$$D_{ip} = J_{ip} + \frac{gg'\beta^2}{r_{ip}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{ip}).$$

Rappelons que l'expression « spins différents » signifie spins ayant des facteurs gyromagnétiques suffisamment différents.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Raie apériodique. — Toutes les espèces de spins contribuent à cette raie et, par conséquent, parler de la largeur de raie des spins S dans un mélange n'a aucun sens.

Raie $\Delta M = 1$:

$$\hbar^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle = \hbar^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle_{SS} + \frac{S'(S'+1)}{3N} \sum_{i,p} D_{ip}^2,$$

$$\hbar^4 \langle \Delta\omega^4 \rangle = \hbar^4 \langle \Delta\omega^4 \rangle_{SS} + \frac{S'(S'+1)[3S'(S'+1)-1]}{15N} \sum_{i,p} D_{ip}^4$$
$$+ \frac{S'^2(S'+1)^2}{9N} \sum_{i,p<q} [6D_{ip}^2 D_{iq}^2 + 8C_{pq}^2 (D_{ip} - D_{iq})^2]$$
$$+ \frac{S(S+1)S'(S'+1)}{9N} \sum_{p,i<j} [(D_{ip}^2 + D_{jp}^2)(6D_{ij}^2 + 80C_{ij}^2) + 24C_{ij}^2 (D_{ip} - D_{jp})^2].$$

Raie $\Delta M = 2$:

$$\hbar^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle = \hbar^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle_{SS} + \frac{S'(S'+1)}{3N} \sum_{i,p} 4D_{ip}^2,$$

$$\hbar^4 \langle \Delta\omega^4 \rangle = \hbar^4 \langle \Delta\omega^4 \rangle_{SS} + \frac{S'(S'+1)[3S'(S'+1)-1]}{15N} \sum_{i,p} 16D_{ip}^4$$
$$+ \frac{S'^2(S'+1)(S'+1)^2}{9N} \sum_{i,p<q} [96D_{ip}^2 D_{iq}^2 + 32C_{pq}^2 (D_{ip} - D_{iq})^2]$$
$$+ \frac{S(S+1)S'(S'+1)}{9N} \sum_{p,i<j} [96(D_{ip}^2 + D_{jp}^2)(2C_{ij}^2 + D_{ij}^2) - 48C_{ij}^2 (D_{ip} - D_{jp})^2]$$

Dans ces expressions, $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{SS}$ et $\langle \Delta\omega^4 \rangle_{SS}$ représentent les contributions des interactions entre spins S et sont données dans (4).

A titre de comparaison, rappelons que les résultats de Van Vleck (1) pour des transitions induites par des photons et transposés dans les notations précédentes sont, pour la raie $\Delta M = 1$:

$$\hbar^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle = \hbar^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle_{SS} + \frac{S'(S'+1)}{3N} \sum_{i,p} D_{ip}^2,$$

$$\hbar^4 \langle \Delta\omega^4 \rangle = \hbar^4 \langle \Delta\omega^4 \rangle_{SS} + \frac{S'(S'+1)[3S'(S'+1)-1]}{15N} \sum_{i,p} D_{ip}^4$$
$$+ \frac{S'^2(S'+1)^2}{9N} \sum_{i,p<q} [6D_{ip}^2 D_{iq}^2 + 8C_{qp}^2 (D_{ip} - D_{iq})^2]$$
$$- \frac{S(S+1)S'(S'+1)}{9N} \sum_{p,i<j} [6(D_{ip}^2 + D_{jp}^2)(D_{ij} - 2C_{ij})^2 + 64C_{ij}(D_{ij} - C_{ij})(D_{ip} - D_{iq})^2].$$

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1° Les effets sont additifs et le cas de plusieurs sortes de spins s'en déduit immédiatement.

2° Si l'on néglige les effets d'échange, c'est-à-dire si l'on fait

$$D_{ij} = -4C_{ij} = \frac{g^2\beta^2}{r_{ij}^3}(1 - 3\cos^2\theta_{ij}) \qquad \text{et} \qquad D_{ip} = \frac{gg'\beta^2}{r_{ip}^3}(1 - 3\cos^2\theta_{ip}),$$

les deuxièmes moments sont respectivement :

Raie $\Delta M = 1$ (*phonons*) :

$$\hbar^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{S(S+1)}{3N} \sum_{i\neq j} \frac{9}{4} D_{ij}^2 + \frac{S'(S'+1)}{3N} \sum_{i,p} D_{ip}^2.$$

Raie $\Delta M = 2$ (*phonons*) :

$$\hbar^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{S(S+1)}{3N} \sum_{i\neq j} \frac{9}{2} D_{ij}^2 + \frac{S'(S'+1)}{3N} \sum_{i,p} 4D_{ip}^2.$$

Raie $\Delta M = 1$ (*photons*) (1) :

$$\hbar^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{S(S+1)}{3N} \sum_{i\neq j} \frac{9}{4} D_{ij}^2 + \frac{S'(S'+1)}{3N} \sum_{i,p} D_{ip}^2.$$

On voit que la « règle des 4/9 », valable lorsque la transition est induite par des photons (1), ne s'applique ici que pour les raies $\Delta M = 1$.

3° Si on désigne par f_S et $f_{S'}$ les probabilités d'occupation d'un site cristallin par un spin S et un spin S', les sommes deviennent (6) :

$$\frac{1}{N} \sum_{i,p} (i, p) = f_{S'} \sum_{\beta}{}' (\alpha, \beta),$$

$$\frac{1}{N} \sum_{i,p\neq q} (i, p, q) = f_{S'}^2 \sum_{\beta\neq\gamma}{}' (\alpha, \beta, \gamma),$$

$$\frac{1}{N} \sum_{i,p<j} (i, j, p) = \frac{1}{2} f_S f_{S'} \sum_{\beta\neq\gamma}{}' (\alpha, \beta, \gamma), \qquad \ldots,$$

où α, β, γ, ... désignent les sites cristallins et où $\sum'$ signifie que α doit être exclu de la sommation.

Si $f_S \ll f_{S'} \ll 1$, les termes prépondérants sont ceux en $f_{S'}$ (6); alors, on peut montrer que l'on a

$$\langle \Delta\omega^{2n} \rangle_{\Delta M = 2} = 2^{2n} \langle \Delta\omega^{2n} \rangle_{\Delta M = 1}.$$

On en déduit que les transformées de Fourier des fonctions de forme des raies sont telles que

$$G_2(t) = G_1(2t), \qquad \text{d'où} \qquad f_2(\Delta\omega) = \frac{1}{2} f_1\left(\frac{\Delta\omega}{2}\right).$$

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.
(2) R. D. MATTUCK et M. W. P. STRANDBERG, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1204.
(3) K. W. H. STEVENS et J. W. TUCKER, *Phys. Lett.*, 14, 1965, p. 291.
(4) R. LOUDON, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 919.
(5) A. ABRAGAM, *Les principes du magnétisme nucléaire*, P. U. F., 1961, p. 119.
(6) C. KITTEL et E. ABRAHAMS, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 238.

(*Laboratoire de Physique théorique du Collège de France,*
11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Calcul de la densité de déplacements atomiques élastiques produits dans le silicium et le germanium par des protons de* 30 MeV *à* 1 GeV. Note (*) de MM. **Yann Gervais de Lafond**, **Francis Cambou** et Mme **Danielle Daspet**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'interaction élastique d'un proton incident d'énergie cinétique T_p avec le noyau d'un réseau cristallin produit le déplacement du noyau si l'énergie cinétique transmise T_{el} est supérieure à une énergie de seuil T_d. La densité de déplacements atomiques N_{el} est fournie par l'expression

$$N_{el} = \eta\varphi\sigma_{el}\frac{\nu(\overline{T}_{el})}{2\,T_d} \qquad (1)$$

en désignant par :

η, la densité d'atomes cibles;

φ, le flux de protons incidents;

σ_{el}, la section efficace d'interaction élastique proton-noyau;

$\nu(\overline{T}_{el})$, la quantité d'énergie perdue par le noyau de recul d'énergie cinétique moyenne $\overline{T}_{el}$. Les variations de cette quantité qui se déduit de la théorie de Lindhard [(1), (2)] sont portées sur la figure 1.

L'interaction élastique est la résultante de la diffusion coulombienne et de la diffusion élastique nucléaire.

En négligeant le terme d'interférence entre les deux types de diffusion, la densité de déplacements apparaît comme la somme d'un terme coulombien N_{cb} et d'un terme nucléaire N_{en}.

$$N_{el} = N_{cb} + N_{en} = \frac{\eta\varphi}{2\,T_d}\left[\sigma_{cb}\,\nu(\overline{T}_{cb}) + \sigma_{en}\,\nu(\overline{T}_{en})\right]. \qquad (2)$$

En définissant les énergies moyennes de recul par la relation

$$\overline{T} = \frac{2\pi}{\sigma}\int_0^{\pi}\frac{d\sigma}{d}\,T(\theta)\sin\theta\,d\theta. \qquad (3)$$

Contribution coulombienne. — Il a été cherché une solution approchée de l'équation de Dirac (3) à partir de la première approximation de Born et en considérant le noyau comme une distribution finie de charges de rayon R.

La section efficace différentielle de diffusion s'écrit alors dans le système du centre de masse

$$\frac{d\sigma_{cb}}{d\Omega} = \left[\frac{Ze^2}{2\,m_p c^2}\right]^2\left(\frac{1-\beta^2}{\beta^4}\right)\left[\frac{1-\beta^2\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}\right]|F(QR)|^2. \qquad (4)$$

En désignant par :

Z, la charge du noyau;

m_p, la masse au repos du proton;

β, le rapport V_p/c;

θ, l'angle de diffusion du proton (dans le système du centre de masse);

F (QR), le facteur de forme.

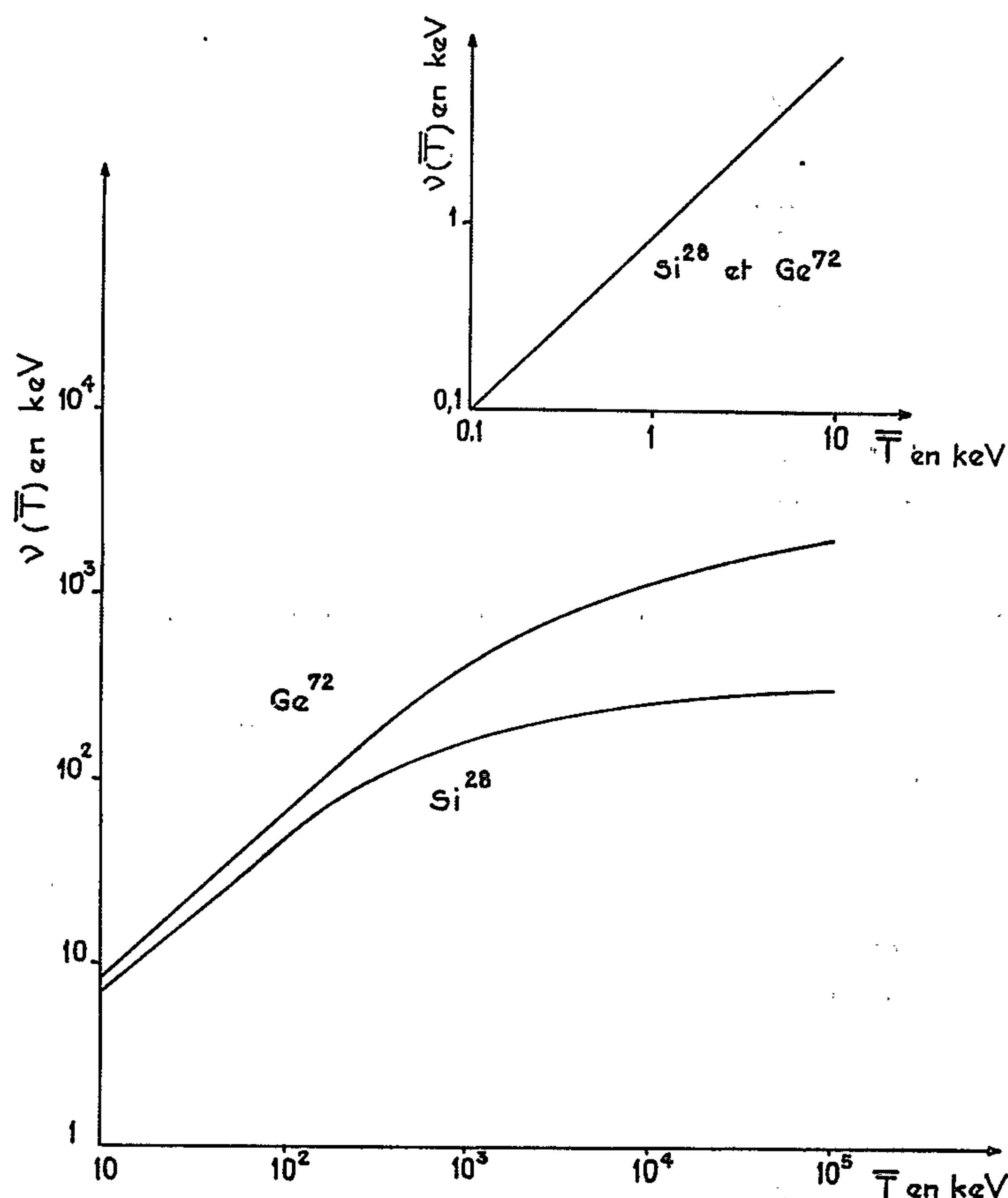


Fig. 1. — Quantité d'énergie perdue en déplacements atomiques par un noyau (A_1, Z_1) au cours de son ralentissement dans un milieu (A_1, Z_1), calculée d'après la théorie de Lindhard.

Nous avons supposé une distribution de charges obéissant au modèle de Yukawa (4)

$$\rho(r) = \frac{6Ze^2}{4\pi R^2} e^{-\frac{\sqrt{6}r}{R}} \frac{1}{r}. \tag{5}$$

Le calcul permet alors d'exprimer le facteur de forme :

$$F(QR) = \left[1 + \frac{k^2 R^2}{6} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]^{-1}, \tag{6}$$

où k est le nombre d'onde du proton à l'extérieur du noyau.

L'application de la formule (4) permet de tracer les variations de la densité de déplacements coulombiens et la figure 2 représente ces variations entre 30 MeV et 1 GeV.

Contribution nucléaire. — Pour évaluer l'importance de la diffusion élastique nucléaire nous avons utilisé l'expression exacte de la section

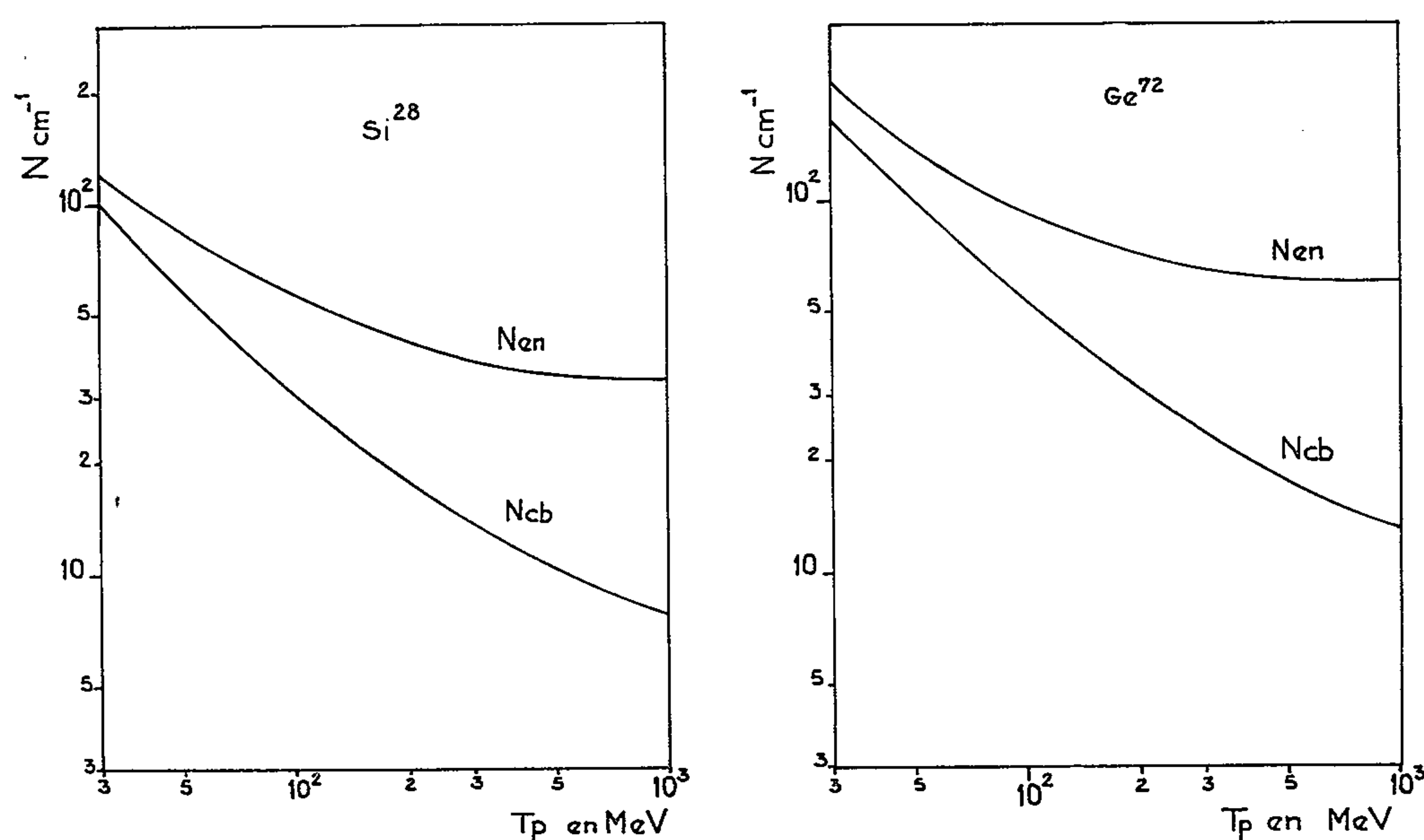


Fig. 2. — Densité de déplacements élastiques par un proton d'énergie cinétique T_p, dans un cristal de silicium et dans un cristal de germanium.
N_{cb}, diffusion coulombienne;
N_{en}, diffusion élastique nucléaire,
dans le système du Laboratoire.

efficace différentielle donnée par la méthode des ondes partielles appliquée à l'équation de Schrödinger ([5]),

$$(7)\qquad \frac{d\sigma_{en}}{d\Omega} = \frac{1}{4k^2}\left|\sum_{n=0}^{n+\frac{1}{2}<kR} (2n+1)(1-e^{2i\delta_n})\,P_n(\cos\theta)\right|^2.$$

Pour exprimer le déphasage δ_n l'expression approchée de Fernbach a été utilisée :

$$(8)\qquad 2i\delta_n = (-K + 2ik_1)\,s_n,$$

avec

$$(9)\qquad s_n = \left[k^2R^2 - \left(n+\frac{1}{2}\right)\right]^{2}\frac{1}{k},$$

K est le coefficient d'absorption du noyau de rayon R;
k_1 est lié au nombre d'onde Λ du proton à l'intérieur du noyau;
$k_1 = \Lambda - k$.

L'application de la formule (7) au domaine d'énergie compris entre 30MeV et 1 GeV a conduit aux valeurs numériques qui sont portées dans la

figure 2. La figure 2 illustre l'importance de la contribution nucléaire dans les déplacements atomiques et dans le domaine d'énergie considéré.

Les calculs ont été effectués grâce à l'ensemble I. B. M. 7044 de l'Institut de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff et P. V. Thomsen, *Mat. Fys. Med. Kong. Danske Vid. Sels*, 33, n° 10, 1963, p. 1.

([2]) J. Lindhard et V. Nielsen, Communication privée (novembre 1963).

([3]) N. F. Mott et H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, Clarendon Press, 1949.

([4]) R. Hofstadter, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 214.

([5]) S. Fernbach, R. Serber et T. B. Taylor, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1352.

(*Centre d'Études spatiales des rayonnements de la Faculté des Sciences de Toulouse,* 118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effet photovoltaïque dans les couches minces semi-conductrices ternaires de* Cd-Te-Hg. Note (*) de MM. **Jean Fourny**, **Santo Martinuzzi** et **Joseph Decque**, transmise par M. Louis Royer.

Introduction. — Dans une récente publication ([1]) nous avions indiqué le mode de préparation et quelques propriétés électriques présentées par des couches minces semi-conductrices ternaires de Cd-Te-Hg et nous avions envisagé la réalisation de jonctions *p-n*. Ce sont les premiers résultats obtenus qui font l'objet de la présente Note.

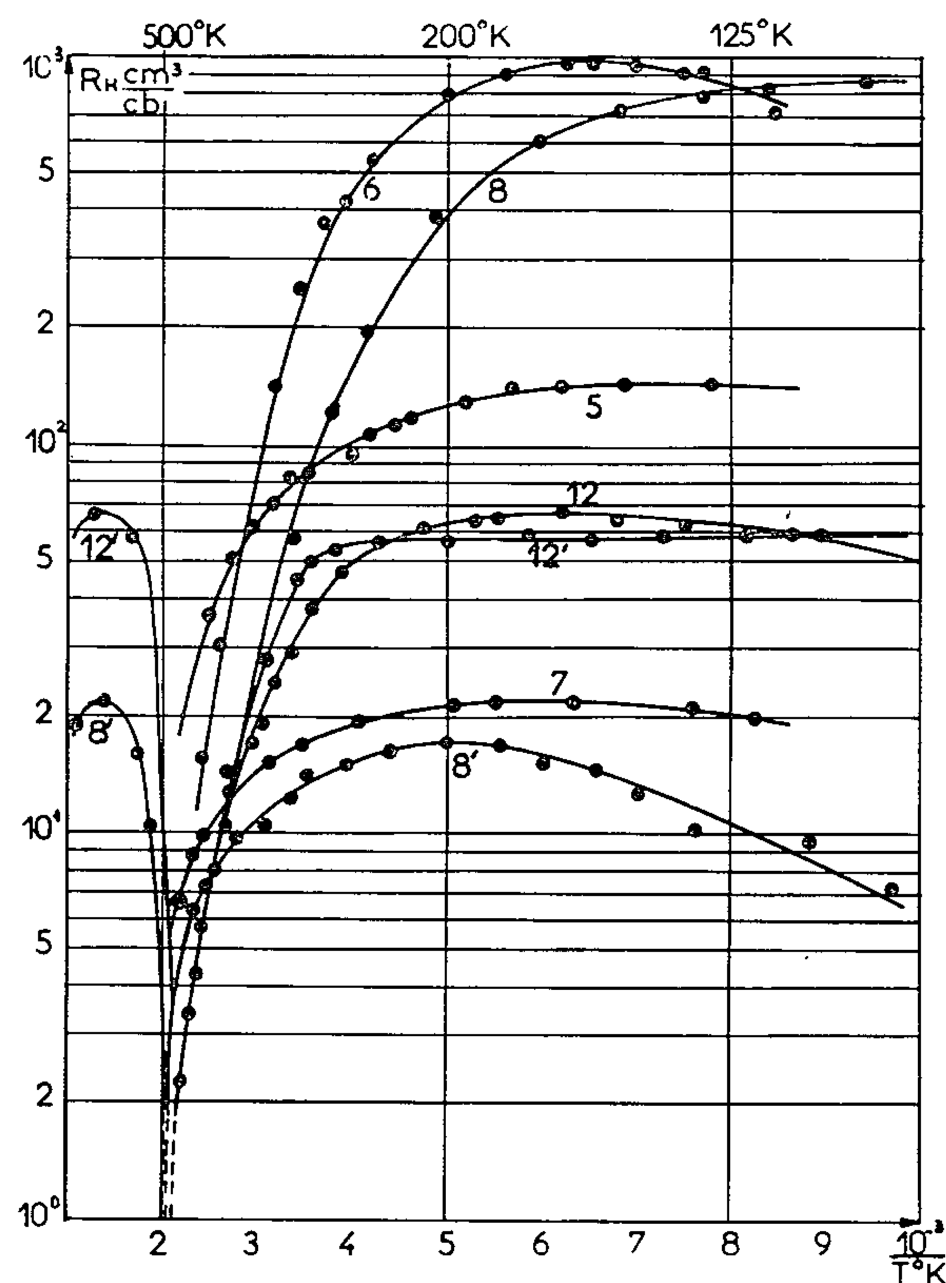


Fig. 1.

1. *Préparation et propriétés électriques.* — Les couches minces préparées par évaporation thermique sous vide des composés Cd-Te et Hg-Te sont généralement de type *n* lorsqu'elles sont condensées sur un support dont la température est inférieure à 450°K. Un bref recuit à 500°K environ fait évoluer ces couches vers le type *p*, qu'elles conservent ensuite quels que soient les traitements thermiques qu'elles subissent, compatibles avec leur stabilité.

Les variations de la constante de Hall et des mobilités en fonction de la température sont données par les figures 1 et 2 pour des couches définies par le tableau I.

Ces matériaux nous ont été fournis par le Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S.

Les couches 8′ et 12′ correspondent à l'évolution au type *p*, des couches 8 et 12 primitivement de type *n*. La température d'inversion de la constante de Hall est voisine de 500°K.

TABLEAU I.

Couche.	Nature du support.	Épaisseur (μ).	Température de préparation (°K).	Température du recuit (°K).	Type de conductibilité.	Mobilité en cm²/V. s. à la température ambiante.
5. Cd-Te-Hg...	Mica clivé	0,65	420	420	*n*	$\mu_n = 250$
6. Cd-Te-Hg...	» »	1,0	420	480	*p*	$\mu_p = 94$
7. Cd-Te-Hg...	» »	1,0	420	500	*p*	$\mu_p = 21,7$
8. Cd-Te-Hg...	» »	1,15	20	8 : 420	*n*	$\mu_n = 25$
				8′ : 500	*p*	$\mu_p = 43$
12. Cd-Te-Hg...	» »	1,0	420	12 : 420	*n*	$\mu_n = 106$
				12′ : 500	*p*	$\mu_p = 188$
17. Cd-Te-Hg...	» »	0,75	420	500	*p*	–
18. Cd-Te-Hg...	» »	1,05	420	420	*n*	–
24. Cd-Te-Hg...	» »	2,10	420	500	*p*	–
25. Cd-Te-Hg...	» »	0,95	420	420	*n*	–

La composition des couches qui est $Cd_{0,5}Hg_{0,5}Te$ n'est définie qu'à 15 % près à cause de la sublimation violente de Hg-Te [(1), (2)], ces variations étant mises en évidence par les courbes de transmission infrarouge.

2. *Obtention d'une jonction p-n et réalisation de cellules photovoltaïques.* — Pour réaliser une jonction *p-n*, il suffit de condenser sur un support une première couche qui par recuit à 500°K évolue et se stabilise dans le type *p*, et de déposer ensuite, à une température de l'ordre de 420°K, une deuxième couche de type *n*.

Si une électrode est évaporée au préalable sur le support, nous obtenons une cellule photovoltaïque en déposant une deuxième électrode sur la couche supérieure de la jonction. De telles cellules ont été réalisées avec les couches 17-18 et 24-25 définies par le tableau I.

Les épaisseurs sont restées faibles à cause des décollements qui affectent les couches dès qu'elles dépassent 2 μ.

3. *Courbes de réponse spectrale.* — Le dispositif de mesure a déjà été décrit ([3]). La figure 3 donne les courbes de réponse spectrale de trois cellules dont les deux premières ont été réalisées à partir des couches 17-18 et la troisième à partir des couches 24-25.

Par ailleurs les caractéristiques tension-éclairement se saturent assez rapidement en fonction de l'éclairement, tandis que les caractéristiques courant-éclairement sont linéaires.

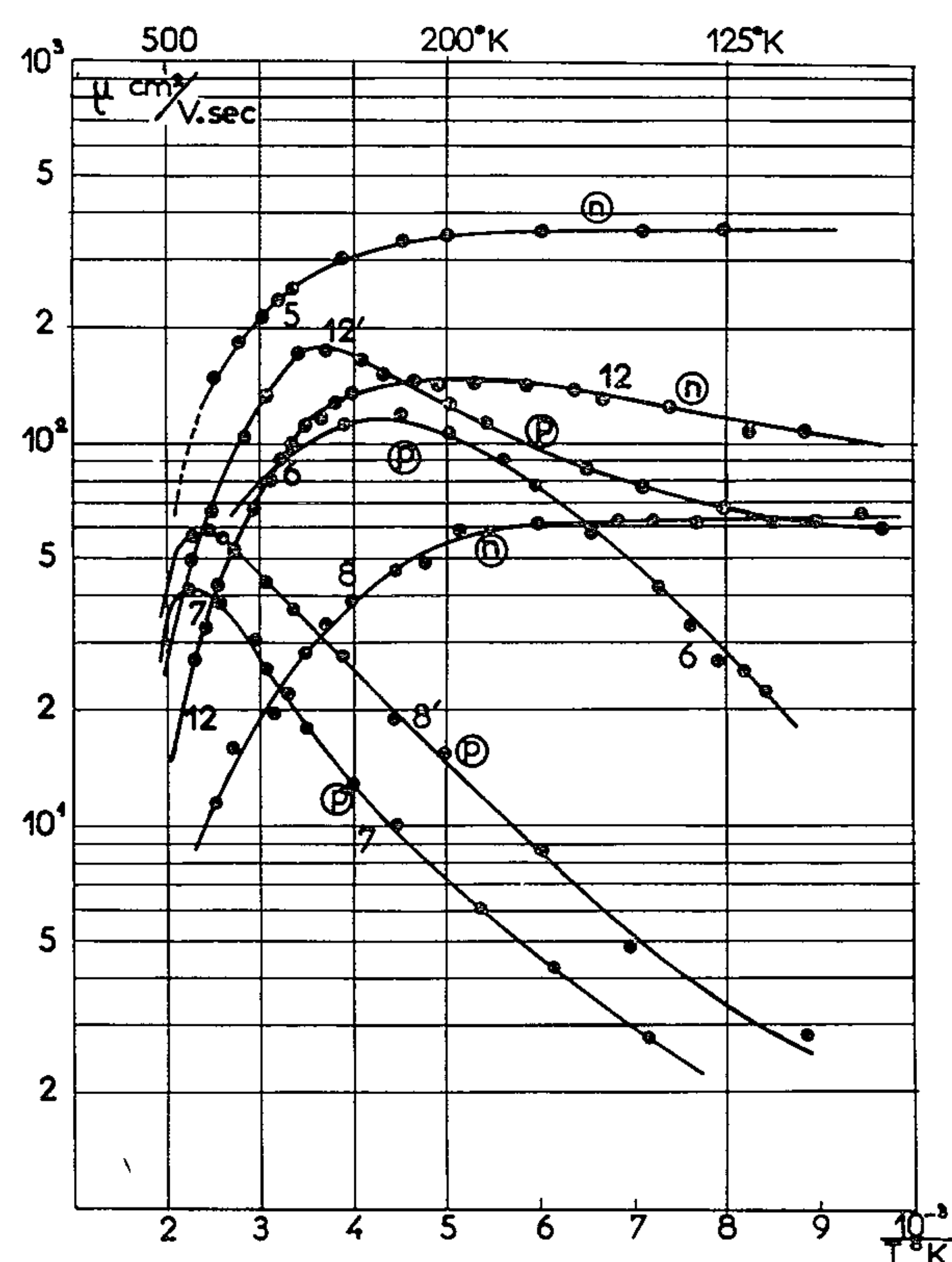


Fig. 2.

Les courants débités sont très faibles et les valeurs des tensions mesurées peu élevées, comparées à celles que donnerait une jonction *p-n* réalisée avec un matériau ayant la largeur de bande interdite ΔE du composé utilisé.

En effet, la tension de saturation en fonction de l'éclairement devrait être $V_s \equiv \Delta E/2q$.

Pour la cellule 3, cette tension est voisine de 10 mV, alors qu'elle aurait dû être de l'ordre de 0,5 V, compte tenu de la courbe de réponse spectrale de cette cellule.

Cette différence très importante doit provenir de la forte valeur de la résistance interne de la cellule due aux défauts de structure et aux épaisseurs trop faibles des couches n et p. [Il faudrait en effet que ces épaisseurs soient au moins de 5 μ (4).]

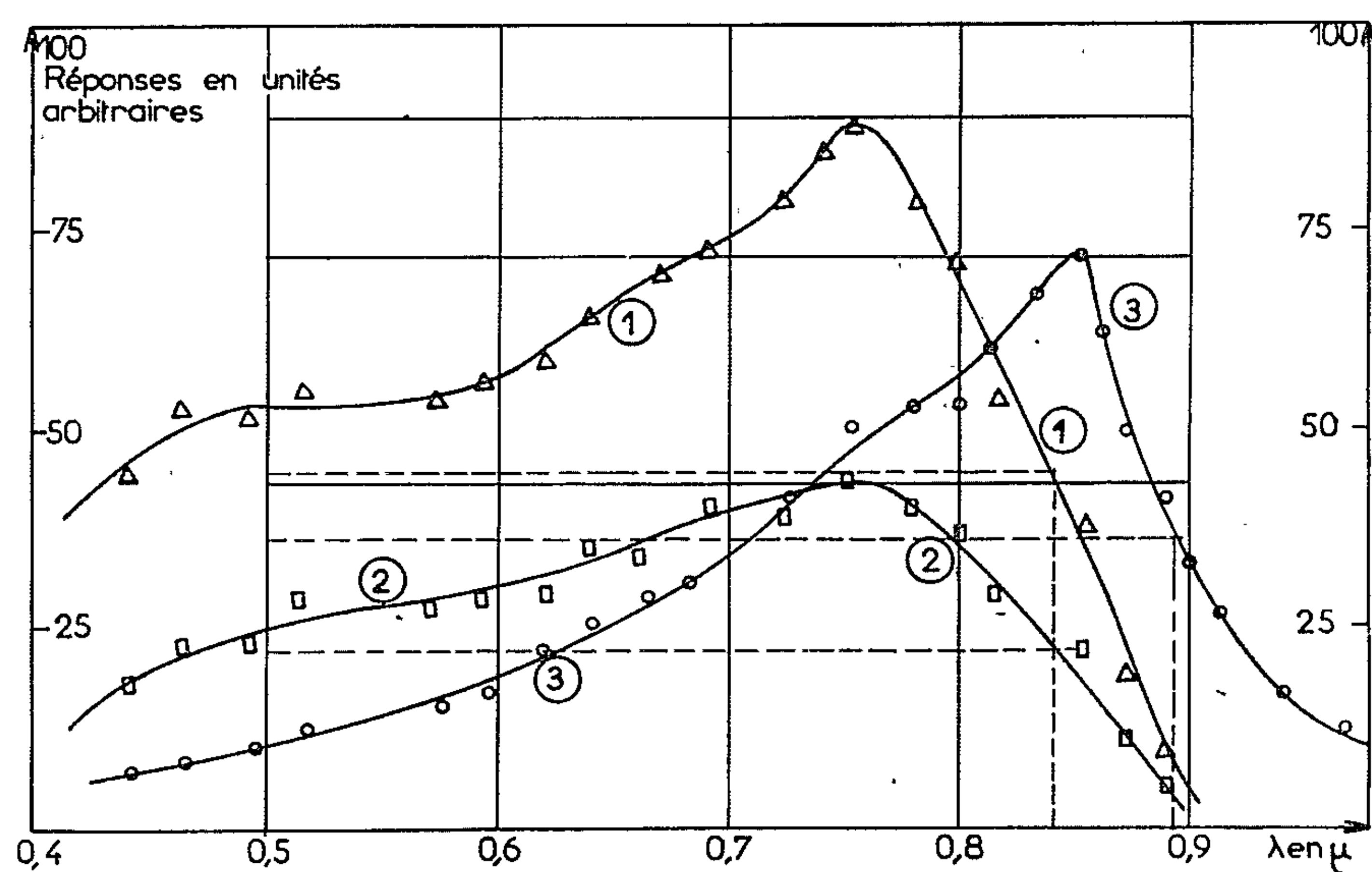


Fig. 3.

Conclusion. — Pour améliorer ces résultats, nous nous proposons de préparer les couches par évaporation « flash », ce qui permettra un meilleur contrôle de leur composition, et, de « diriger » leur croissance par un champ électrique parallèle au support.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) S. Martinuzzi, J. Fourny, J. P. David et M. Perrot, Communication au 90e *Congrès des Sociétés Savantes*, Nice, 1965.
(2) C. Paparoditis, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, éditions du C. N. R. S., n° 820, 1964.
(3) S. Martinuzzi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1769.
(4) C. Pastel, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1962.

(*Institut d'Études nucléaires d'Alger*,
B. P. n° 1386, *Alger*, *Algérie*
et *Laboratoire d'Héliotechnique*,
Faculté des Sciences de Marseille, *Saint-Jérôme*,
traverse de la Barasse, *Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône*.)

RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE. — *Un spectrographe hyperfréquence pour l'étude de 20 à 300°K de substances irradiées.* Note (*) de M. **Pierre Petit**, présentée par M. Louis de Broglie.

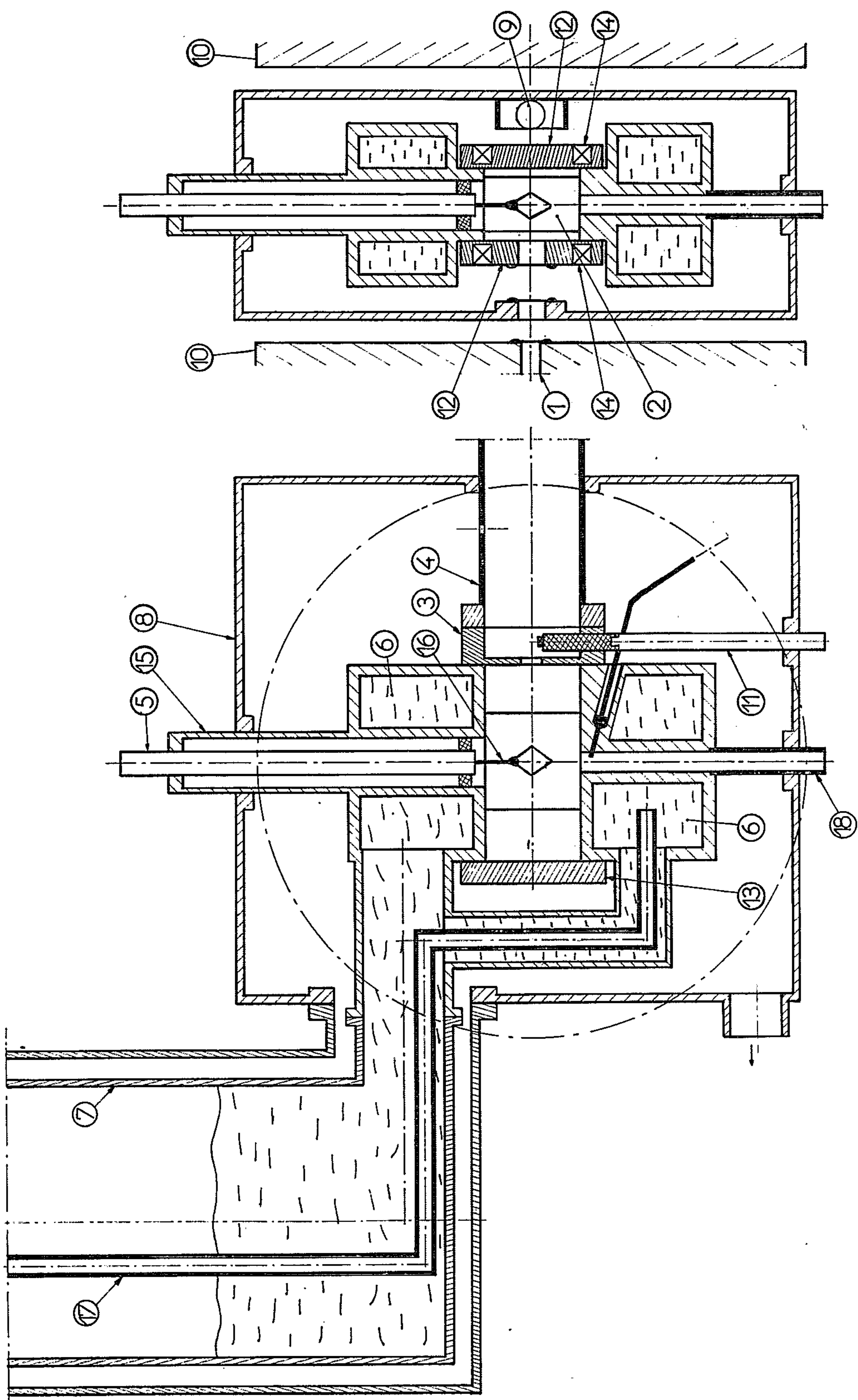
Description d'une cavité hyperfréquence dans la bande 3 cm qui permet l'étude par résonance électronique de 20 à 300°K, de monocristaux irradiés par des électrons de 1,5 MeV, simultanément.

1. Introduction. — Nous avons précédemment réalisé un spectrographe de R. P. E. (1) dont la cavité de mesure permettait simultanément, l'irradiation par des électrons de 1,5 MeV et l'étude des spectres des centres paramagnétiques ainsi créés. La conception des cavités de ce type [(1), (2), (3)], ne permettait pas d'atteindre les températures inférieures à 90°K. Pour étudier les centres primaires d'irradiation qui ne sont généralement stables qu'à des températures bien inférieures, nous avons conçu et réalisé un nouveau type de cavité. Celle-ci permet l'étude des monocristaux irradiés entre 20 et 300°K.

2. Description. — Le schéma de principe de l'ensemble, que nous avons représenté sur la figure comprend : la source d'irradiation terminée par le canal d'injection des électrons (1), la cavité hyperfréquence proprement dite (2) avec un dispositif de couplage variable (3), celle-ci reliée au spectrographe par le guide rectangulaire (4), la commande de rotation de l'échantillon (5), le dispositif de refroidissement (6) de la cavité et son dewar (7), l'enceinte à vide (8) et la sonde de mesure du champ magnétique (9). L'ensemble de la cavité est centré entre les pôles (10) de l'électroaimant.

1° *Source d'irradiation.* — Pour obtenir rapidement des doses élevées de rayonnement, nous utilisons comme source d'irradiation, un accélérateur linéaire à électrons à onde progressive. Le faisceau d'électrons, d'énergie 1,5 MeV, a un rayon de courbure faible dans un champ de 3 400 gauss. Il est donc introduit dans l'entrefer de l'électroaimant, parallèlement au champ directeur H_0, par un canal axial (1) percé dans une des pièces polaires (10) ($\varnothing = 4,2$ mm); ce canal est maintenu sous vide et la dispersion du faisceau par la fenêtre de sortie de l'accélérateur et les fenêtres de la cavité est faible (fenêtres de 6 mg.cm^{-2}). L'intensité maximum d'irradiation sur l'échantillon est 10^{18} eV.s^{-1}.

2° *Cavité hyperfréquence.* — Elle est du type rectangulaire et est conçue pour la bande X et le mode TE_{012}. Comme l'ensemble de la cavité est refroidi, les caractéristiques électriques de celle-ci varient sensiblement avec la température. Un réglage extérieur du couplage de la cavité est donc nécessaire pour que le spectrographe ait toujours la sensibilité optimum. Un obstacle capacitif, commandé par la tige (11), est donc placé devant l'iris de couplage de $\varnothing = 4,5$ mm. Le contact thermique entre l'échantillon et la cavité est assuré en mettant celle-ci sous atmo-



10
9
12
14
10
12
1
14
2
4
3
8
15
5
6
16
11
18
6
13
7
17

sphère d'hélium. L'étanchéité entre le guide (4), qui est sous vide, et la cavité, est réalisée par une feuille de mylar, collée à l'araldite, qui obture l'iris de couplage. Les deux faces de la cavité (12), le plan de court-circuit (13) et l'iris de couplage sont montés avec des joints en indium. Ces joints conservent à la cavité son coefficient de surtension élevé. Les caractéristiques de la cavité sont ainsi :

— fréquence de résonance à 300°K : $f_0 = 9\,350$ MHz;

— coefficient de qualité : 4 000 à 300°K, 6 000 à 77°K;

— coefficient de couplage réglable de 0,2 à 1,4.

Les bobines (14) placées en position d'Helmholtz sur les faces de la cavité permettent la modulation du champ magnétique directeur H_0. A 300 Hz, le champ alternatif maximum obtenu au niveau de l'échantillon est de 45 gauss crête à crête.

3° *Fixation des monocristaux.* — Les échantillons sont introduits dans la cavité par un guide circulaire (15), perpendiculaire au champ H_0. Ces échantillons sont placés à la fois dans l'axe de la cavité dans la zone de champ magnétique hyperfréquence maximum, et dans l'axe du faisceau d'électrons qui pénètre dans la cavité par des fenêtres en aluminium de 20 μ d'épaisseur. Les cristaux, collés à l'araldite à l'extrémité de la tige (16) sont préalablement orientés optiquement ou par rayons X. Cette tige est fixée dans un support tournant qui permet d'étudier l'anisotropie des spectres de R. P. E.

4° *Obtention des basses températures.* — La cavité est portée à basse température par conduction thermique avec les enceintes (6) brasées sur la cavité. Celles-ci sont remplies avec le réfrigérant qui est stocké dans un dewar en acier inoxydable (7) de 4 l. L'entrefer restreint de l'électro-aimant n'a pas permis de disposer entre l'enceinte extérieure et la cavité, une chemise portée à 77°K lors des irradiations à température inférieure à 77°K. Un isolement thermique soigné de la cavité et un vide poussé (2.10^{-6} mm de mercure) limitent la consommation du réfrigérant. Lors d'études à 20°K, la cavité est préalablement refroidie à 77°K. Pour les études à température intermédiaire, un courant gazeux refroidi est envoyé par le tube (17), balaye les enceintes (6) et ressort par le dewar. La mesure de la température de l'hélium entourant l'échantillon se fait, soit par un thermocouple (de 300 à 77°K), soit par une sonde à résistance de platine (de 77 à 20°K) placés dans le tube (18) à quelques millimètres de la cavité. Le niveau dans le dewar pour les études à 20°K est repéré par une sonde au silicium. Les consommations de réfrigérant obtenues sont les suivantes :

— Mise en température de la cavité à 77°K : 2 000 cm^3 d'azote liquide; temps nécessaire : 10 mn.

— Consommation d'azote liquide : 250 cm^3/h; autonomie : 15 h.

— Mise en température de 77 à 20°K : 1500 cm^3 d'hydrogène liquide.

— consommation d'hydrogène liquide : 1600 cm^3/h; autonomie : 2 h.

5° *Mesure du champ statique.* — Le champ magnétique est mesuré au moyen d'une sonde à résonance nucléaire des protons de l'eau (9). Celle-ci est fixée suivant l'axe de la cavité, sur l'enceinte à vide. Sa faible dimension permet cependant de repérer des champs pouvant varier entre 2 500 et 4 000 gauss. Sa proximité du cristal réduit au minimum la correction en champ à effectuer; cette sonde est étalonnée par comparaison à la position de la raie de R. P. E. d'un échantillon de DPPH en poudre placé dans la cavité ($g = 2,0036$).

6° *Conclusion.* — Grâce à l'appareillage décrit, nous avons pu observer des centres à courte durée de vie à 77°K. Ainsi, l'étude du radical NO_3 dans les nitrates de sodium ([4]) et de strontium ([5]) montre que celui-ci est stable à 20°K, a une demi-durée de vie de quelques minutes à 77°K et disparaît vers 110°K. Nous avons pu aussi étudier la croissance de ce radical en fonction des doses d'irradiation reçues.

Notre spectrographe R. P. E. précédemment décrit ([1]) a subi quelques transformations :

1° une compensation de puissance hyperfréquence sur le cristal détecteur;

2° la nouvelle cavité pour basses températures;

3° une deuxième cavité à fort coefficient de surtension qui sert à stabiliser la fréquence du klystron lors des études à faible puissance incidente sur la cavité de mesure, ou pour l'étude des raies de dispersion.

Sa sensibilité est ainsi de 6.10^{11} centres gauss à 77°K. D'autre part, la précision des mesures de champ magnétique H_0 et de fréquence de la cavité, permet d'obtenir les valeurs des facteurs spectroscopiques g avec des erreurs absolues de 2.10^{-4} et relatives de 5.10^{-5}.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

([1]) R. Adde et P. Petit, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4625.
([2]) N. Molin et A. T. Koritskii, *Inst. and Exp. tech.*, 1961, p. 931.
([3]) R. W. Fessenden et R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2147.
([4]) R. Adde, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 685.
([5]) P. Petit, *Comptes rendus*, 261, 1965 (à paraître).

(*Institut d'Électronique*, Bâtiment 220, *Orsay*, *Essonne*.)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Variation en fonction du milieu des interactions hyperfines de deux radicaux semi-quinoniques.* Note (*) de M. **Patrick Ackermann**, Mlle **Ginette Berthet** et M. **Henri Robert**, transmise par M. Louis Néel.

Étude, sur les radicaux libres produits par l'oxydation de la diméthoxyhydroquinone et de la diéthoxyhydroquinone en milieu alcoolique et en présence d'une base, de la variation des interactions hyperfines de l'électron célibataire avec les différents protons de la molécule, en fonction de la concentration et de la nature de la base utilisée.

En solution alcoolique et en milieu basique concentré, le radical *p*-benzosemiquinone est instable. Le spectre original à cinq raies disparaît rapidement et l'on observe de nouveaux spectres plus complexes différents suivant la nature de l'alcool utilisé.

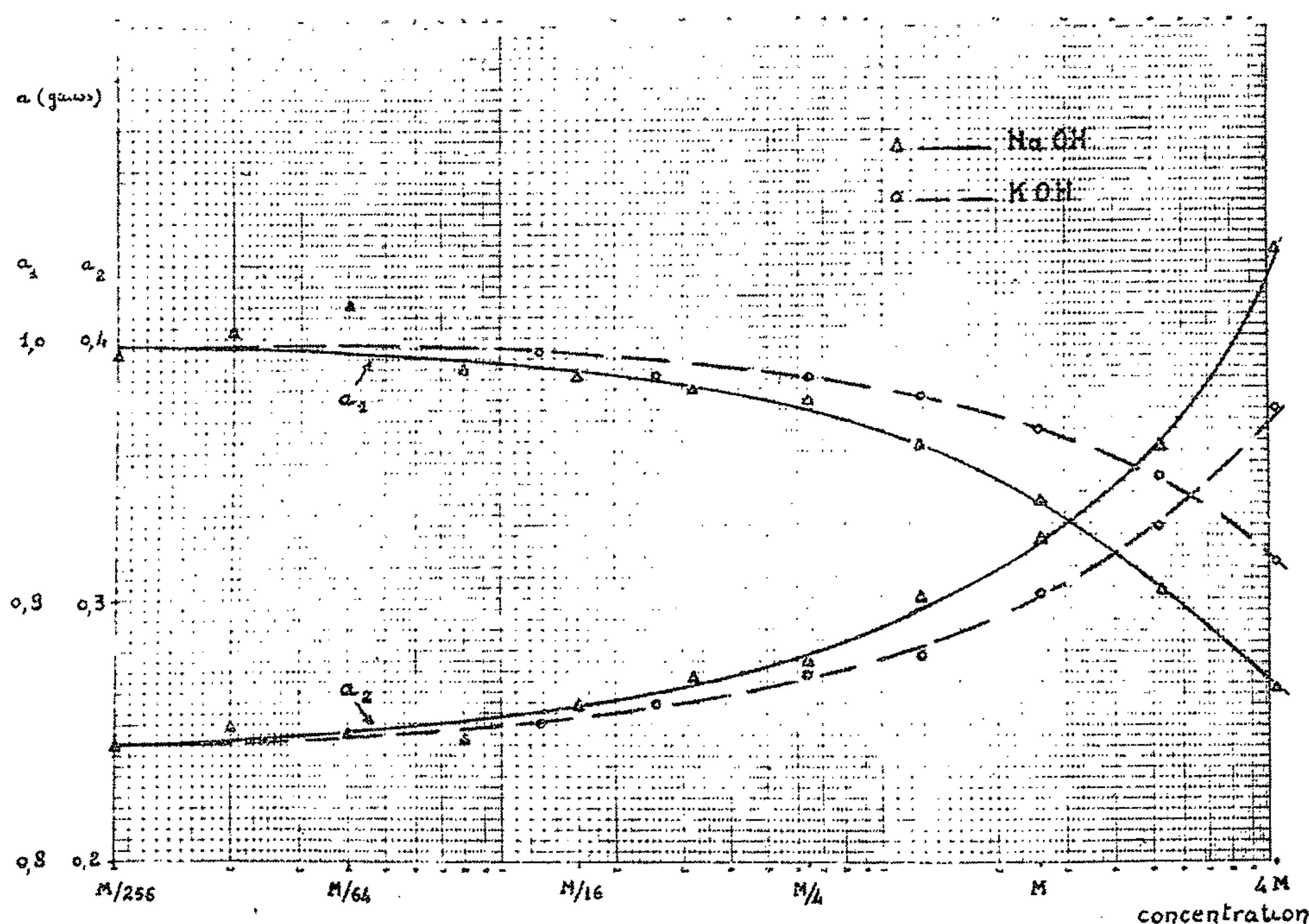


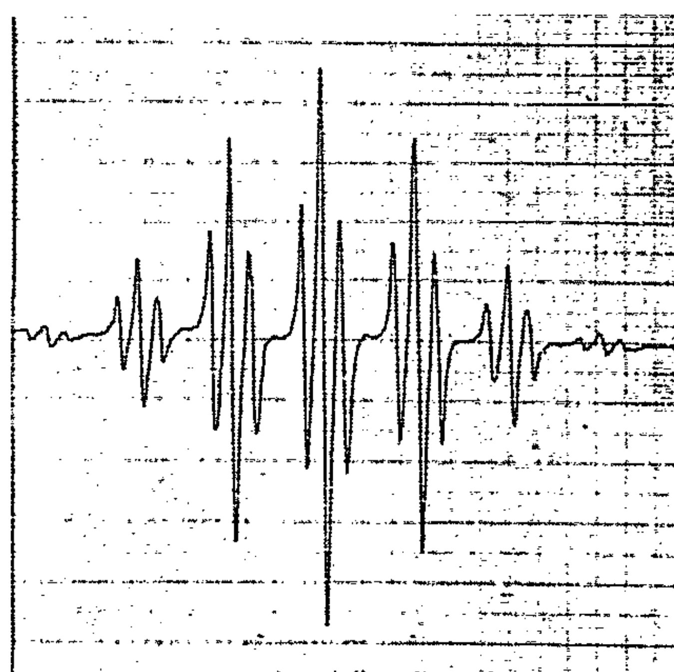
Fig. 1.

D. C. Reitz (1) a identifié ces ions radicaliques comme étant ceux de la 2.5-diéthoxysemiquinone et de la 2.5-diméthoxysemiquinone respectivement, dans les cas où l'on utilise l'alcool éthylique et l'alcool méthylique comme solvants. Il signale avoir observé pour ces spectres de semiquinones substituées les mêmes écarts hyperfins que pour les spectres secondaires obtenus à partir de solutions d'hydroquinone dans les alcools correspondants en milieu basique concentré.

En fait les interactions hyperfines varient dans de larges proportions en fonction de la nature et de la concentration de la base utilisée.

Nous avons préparé la diméthoxyhydroquinone et la diéthoxyhydroquinone par la méthode de E. Knoevenagel et C. Bückel (2).

Les radicaux libres sont produits par mélange de 1 cm^3 de diméthoxy- ou diéthoxyhydroquinone M/50 et de 1 cm^3 de solution de soude ou de


Fig. 2.

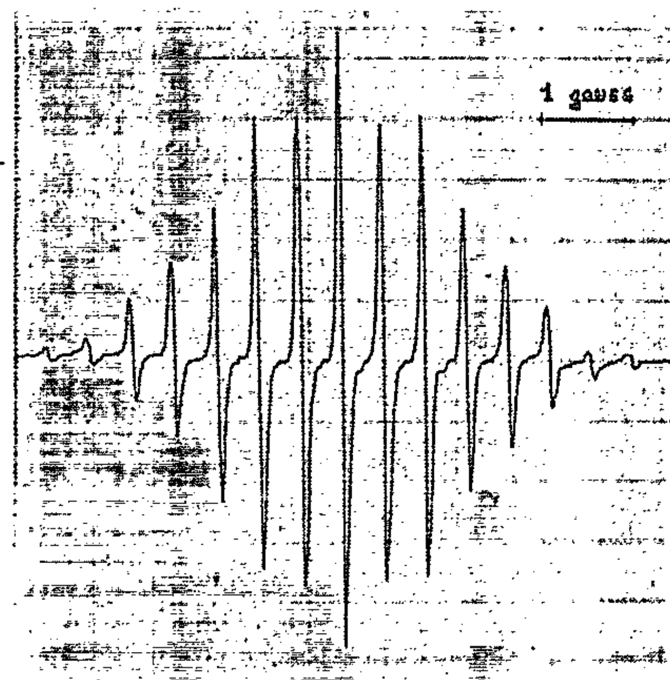


Fig. 3.

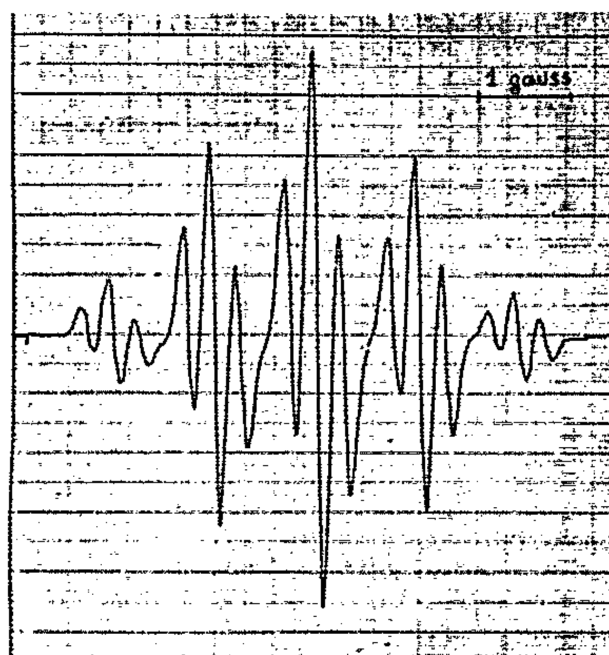
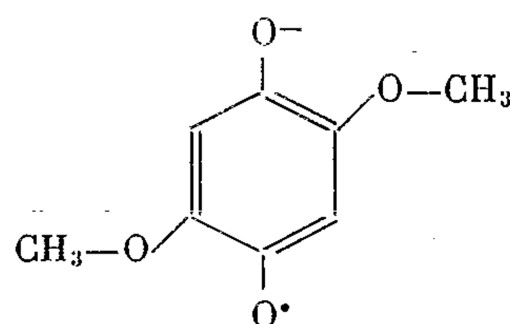


Fig. 4.

potasse de concentration connue, le solvant étant respectivement l'alcool méthylique et l'alcool éthylique.

Diméthoxysemiquinone :



L'électron non apparié est couplé d'une part aux six protons équivalents des groupes —CH_3 et d'autre part aux deux protons équivalents du cycle.

Le couplage a_1 avec les protons des groupes $-CH_3$ étant supérieur au couplage a_2 avec les protons du cycle, le spectre est formé de sept groupes de raies, chacun d'eux étant divisé en trois par les protons du cycle (du moins en milieu basique faible). L'intensité relative des raies est la suivante : 1, 2, 1, 6, 12, 6, 15, 30, 15, 20, 40, 20, 15, 30, 15, etc.

La figure 1 représente la variation des interactions hyperfines a_1 et a_2 en fonction de la concentration en soude d'une part et en potasse d'autre part.

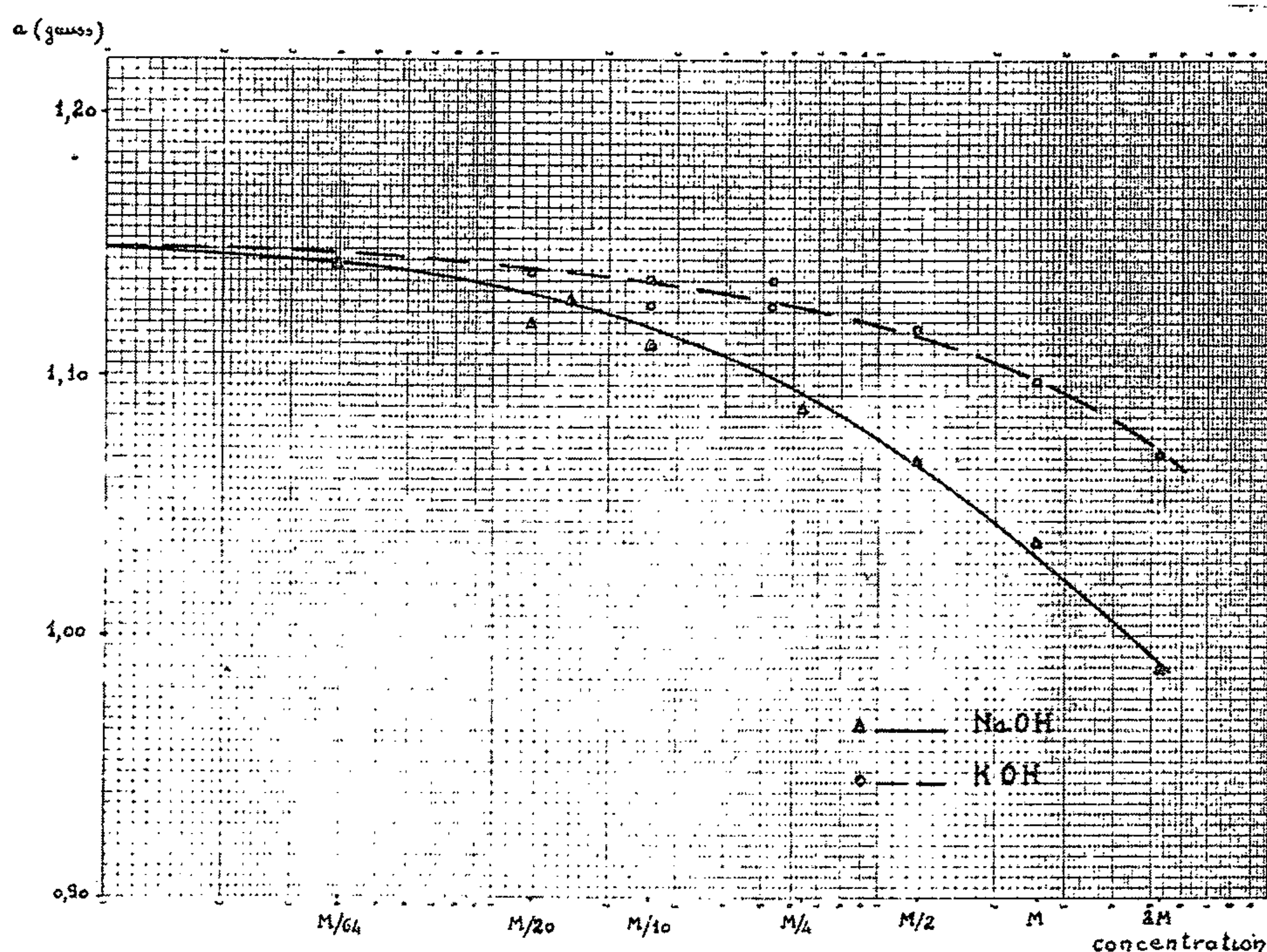
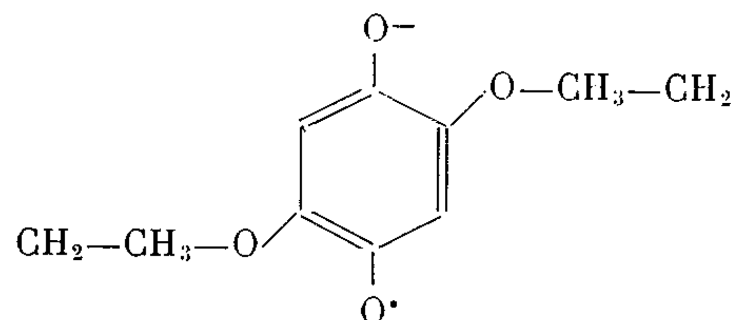


Fig. 5.

A très faible concentration en base, on obtient bien le spectre à 21 raies (*fig.* 2). Lorsque la concentration basique croît, a_1 décroît et a_2 croît, l'allure du spectre se modifie et la figure 3 montre le spectre obtenu avec une concentration en soude 4M. a_1 est alors égal à $2a_2$ d'où une superposition des raies extrêmes de chaque groupe et l'apparition d'un spectre à 15 raies d'intensité relative : 1, 2, 1 + 6, 12, 6 + 15, 30, 15 + 20, 40, 20 + 15, 30, etc.

Diéthoxysemiquinone :



Le spectre est formé de cinq groupes de trois raies dus à l'interaction des quatre protons équivalents des groupes $-CH_2-$ et des deux protons

équivalents du cycle. Chaque raie est en outre décomposée en sept par les protons des groupes $-CH_3$. En fait, ce dernier couplage, très faible n'entraîne qu'un élargissement des raies, donc une mauvaise résolution (*fig.* 4).

La figure 5 traduit la variation de l'écart hyperfin dû aux protons des groupes $-CH_2-$ en fonction de la concentration en soude et en potasse.

Nous pouvons dire en conclusion que, dans le cas des deux radicaux semi-quinoniques étudiés, les interactions hyperfines dépendent largement de la basicité du milieu. Par extrapolation, nous pourrons appeler « constantes de couplage » du radical, la valeur des écarts hyperfins pour une concentration en base nulle, soit à 1 % près :

$a_1 = 0,997$ gauss, $a_2 = 0,244$ » pour la diméthoxysemiquinone,

$a = 1,15$ » pour la diéthoxysemiquinone.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

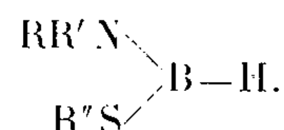
(1) D. C. Reitz, J. R. Hollahan, F. Dravnieks et J. E. Wertz, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1457.

(2) E. Knoevenagel et C. Bückel, *Ber.*, 34, 1901, p. 3993.

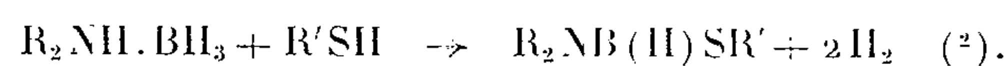
(*Laboratoire d'Électronique et Résonance Magnétique de la Faculté des Sciences,*
34, *avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de quelques propriétés (rotation magnétique, susceptibilité et réfraction) de la liaison B—H dans les composés* $R_2NB(H)SR'$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent** et **Maurice Pasdeloup**, présentée par M. Paul Pascal.

L'examen des combinaisons $(RR'N)_2BH$ (1) nous a déjà permis d'aborder l'étude du comportement magnétooptique de la liaison B—H terminale. Nous avons poursuivi ce travail en envisageant le deuxième type de combinaisons renfermant ce type de liaison, c'est-à-dire les composés

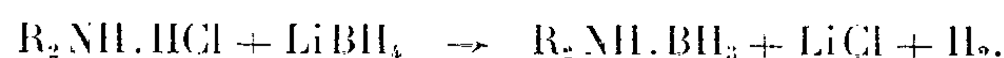


Préparation et caractérisation. — Toutes les combinaisons envisagées ont été préparées par action d'un thiol sur un composé d'addition $R_2NH.BH_3$ suivant le schéma



$$R_2NH.BH_3 + R'SH \rightarrow R_2NB(H)SR' + 2H_2 \quad (2).$$

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 h, on observe un abondant dégagement gazeux. Le composé d'addition $R_2NH.BH_3$ ($R = CH_3$ ou C_2H_5) est lui-même obtenu par la méthode de Nöth et Beyer (3)



$$R_2NH.HCl + LiBH_4 \rightarrow R_2NH.BH_3 + LiCl + H_2.$$

L'identité et la pureté des échantillons destinés aux mesures physiques ont été établies par comparaison de leurs spectres infrarouges et de leurs constantes physiques avec les données de la littérature (2) ainsi que par la détermination de leur teneur en bore. Ces divers résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Nos	Composé.	É (°C/mm).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	B % calc.	B % tr
1.....	$(CH_3)_2NB(H)SC_3H_7$	53-55/$_{18}$	0,8700	1,4721	8,26	8,34
2.....	$(CH_3)_2NB(H)SC_4H_9$	60-61/$_{13}$	0,8661	1,4713	7,46	7,52
3.....	$(C_2H_5)_2NB(H)SC_2H_5$	62-64/$_{13}$	0,8498	1,4625	7,46	7,48
4.....	$(C_2H_5)_2NB(H)SC_3H_7$	73-75/$_{14}$	0,8477	1,4626	6,80	6,71
5.....	$(C_2H_5)_2NB(H)SC_4H_9$	100-102/$_{20}$	0,8487	1,4633	6,24	6,29

Nous devons également mentionner que des déterminations cryoscopiques dans le benzène nous ont permis de constater à titre d'exemple que les combinaisons nos 2 et 5 étaient bien monomères dans ce solvant :

No 2 $(CH_3)_2NB(H)SC_4H_9$, M (g), calculé 145,1; trouvé 148;

No 5 $(C_2H_5)_2NB(H)SC_4H_9$, M (g), calculé 173,2; trouvé 177.

Examen des résultats. — Nous avons indiqué dans le tableau II les valeurs de la rotation magnétique moléculaire $[\rho]_M$ (μrad) et de la susceptibilité moléculaire χ_M (u. é. m.) déterminées dans les conditions habituelles ([4]). Nous avons également mentionné les valeurs de la réfraction moléculaire R_M relatives à la raie D du sodium et calculées, à partir des densités et indices rassemblés dans le tableau I, à l'aide de la formule de Lorentz-Lorentz.

TABLEAU II.

Composé	$(CH_3)_2N\,B(H)\,SR$.		$(C_2H_5)_2N\,B(H)\,SR$.		
R	C_3H_7.	C_4H_9.	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.
$[\rho]_M$ (μrad)	911	987	993	1065	1141
$10^6.\chi_M$ (u. é. m.)	96,4	108,4	109,0	120,6	131,5
R_M (cm³)	42,16	46,85	46,98	51,69	56,26

A côté des mesures effectuées sur les composés purs et dont les résultats sont rapportés dans le tableau II, nous avons étudié les composés nos 2 et 5 en solution dans le benzène. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec ceux qui résultent de l'étude des composés purs dont ils viennent confirmer la validité.

En ce qui concerne l'effet Faraday, l'étude des résultats expérimentaux se heurte à une difficulté que nous avons déjà rencontrée et signalée à plusieurs reprises ([1]) et qui réside dans le caractère évolutif des liaisons $B—\left(N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)$ ([5]) et B—S ([6]). La contribution fournie par ces deux types de liaison à la rotation moléculaire d'un composé qui les renferme ne pouvant être évaluée avec sûreté, il est difficile d'atteindre la valeur exacte du module de rotation de la liaison B—H isolée en partant du module attribuable au groupement $\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\!>N—B\!<\!\begin{smallmatrix}H\\S\end{smallmatrix}$ pris dans son ensemble

$$(\alpha)\qquad \rho\left(\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\!>N—B\!<\!\begin{smallmatrix}H\\S\end{smallmatrix}\right) = 400\ \mu\text{rad}.$$

Faute de mieux on peut tenter de comparer la liaison B—H et la liaison B—C en rapprochant le groupement (α) et le groupement (β)

$$(\beta)\qquad \rho\left(\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\!>N—B\!<\!\begin{smallmatrix}C\\S\end{smallmatrix}\right) = 350\ \mu\text{rad}\quad (^7)$$

ou les groupements

$$(\gamma)\qquad \rho\left[\left(\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\!>N\right)_2 B—H\right] = 312\ \mu\text{rad}\quad (^1),$$

$$(\delta)\qquad \rho\left[\left(\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\!>N\right)_2 B—C\right] = 225\ \mu\text{rad}\quad (^5).$$

Ces comparaisons montrent que la rotation de la liaison B—H est supérieure à celle de la liaison B—C de 50 à 85 μrad, c'est-à-dire qu'elle est, à tout le moins voisine de 100 μrad; compte tenu des résultats que nous avons obtenus antérieurement [1] nous pouvons maintenant dire que cette rotation est comprise entre 100 et 200 μrad.

Pour ce qui est des susceptibilités magnétiques, nous pouvons calculer sans difficulté la contribution de groupe :

$$\chi\left(\begin{array}{c}C\\ \\C\end{array}\!\!\!>N-B<\!\!\!\begin{array}{c}H\\ \\S\end{array}\right) = -26,0.10^{-6}.$$

Le module $\chi_{(B-S)}$ étant, semble-t-il, pratiquement constant [8] et les variations de $\chi_{\left[B-\left(N<^{C}_{C}\right)\right]}$ étant moins importantes que celles du module de rotation [9] correspondant,

$$\chi_{(B-S)} = 10,9.10^{-6} \qquad \text{et} \qquad -10,6 \leqq 10^{6}.\chi_{\left[B-\left(N<^{C}_{C}\right)\right]} \leqq -8,4,$$

il est ici justifié de préciser les limites entre lesquelles le module d'aimantation de la liaison B—H doit se situer. On obtient

$$-6,7 \leqq 10^{6}.\chi_{(B-H)} \leqq -4,3,$$

ce qui est compatible avec ce que nous avions obtenu à partir des composés $(R_2N)_2BH$ [1]

$$-6,4 \leqq 10^{6}.\chi_{(B-H)} \leqq -1,1.$$

Remarquons que, dans un Mémoire récent, Kaczmarczyk et Kolski [10] ont proposé une estimation de la susceptibilité attribuable à la molécule hypothétique BH_3. Cette valeur ($-11,3.10^{-6}$) conduit en ce qui concerne la liaison B—H à un module voisin de $-3,8.10^{-6}$, c'est-à-dire compris dans l'intervalle que nous avons déterminé expérimentalement.

Dans le domaine des réfractions de liaisons où les modules attribuables aux diverses liaisons contractées par le bore sont pratiquement constants

$$R_{(B-N)} = 1,98 \qquad \text{et} \qquad R_{(B-S)} = 5,59 \text{ cm}^3 \quad (^{11}),$$

on obtient, compte tenu des valeurs proposées [12] pour les liaisons carbonées :

$$R_{(C-C)} = 1,29_6; \qquad R_{(C-H)} = 1,67_6; \qquad R_{(C-N)} = 1,57; \quad R_{(C-S)} = 4,61 \text{ cm}^3;$$

$$R_{(B-H)} = 2,6 \pm 0,1 \text{ cm}^3.$$

Cette valeur est peu différente de celle que nous avions déterminée dans le cas des composés $(R_2N)_2B—H$, soit $2,8 \pm 0,1$ cm^3. On peut donc admettre pour la réfraction de la liaison B—H la valeur moyenne $2,7 \pm 0,2$ cm^3.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) J. P. LAURENT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4329.

(2) B. M. MIKHAILOV et V. A. DOROKHOV, *Izvest. Akad S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1961, p. 2084; *Zhur. Obshch. Khim.*, 31, 1961, p. 3750.

(3) H. NÔTH et H. BEYER, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 928.

(4) J. P. LAURENT, *Ann. Chim.*, [13], 6, 1961, p. 677.

(5) J. P. LAURENT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3283.

(6) J. P. LAURENT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1481.

(7) J. P. LAURENT et J. P. TUCHAGUES, non publié.

(8) F. GALLAIS, J. P. LAURENT et G. CROS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4262.

(9) J. P. LAURENT et G. CROS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 724.

(10) A. KACZMARCZYK et G. B. KOLSKI, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 665.

(11) B. M. MIKHAILOV, T. A. Shchegoleva et YU. N. BUBNOV, *Izvest. Akad. S. S. S. R. Nauk, Otdel. Khim. Nauk*, 1962, p. 413.

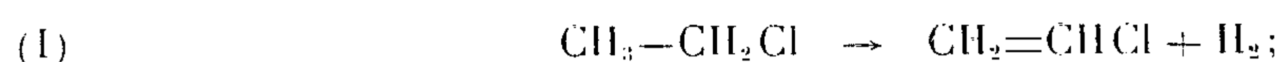
(12) A. S. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. H. JEFFERY et J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 514; *Chem. Ind.*, 1950, p. 358; *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 174.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

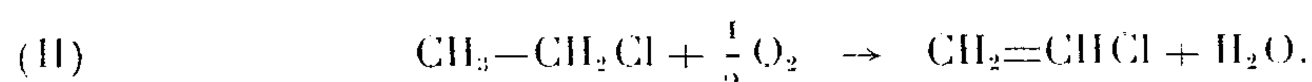
CHIMIE PHYSIQUE. — *Oxydation catalytique du chlorure d'éthyle. Préparation du chlorure de vinyle.* Note (*) de MM. **Robert Castanet** et **Roger Vandamme**, présentée par M. Georges Champetier.

Le microcalorimètre E. Calvet, utilisé en analyse thermique différentielle, a permis de déterminer les domaines de température où le chlorure d'éthyle se transforme. On identifie et l'on dose les substances obtenues par une étude hors calorimètre.

La préparation du chlorure de vinyle à partir du chlorure d'éthyle suivant l'un des deux mécanismes ci-dessous, constitue le but de ce travail :

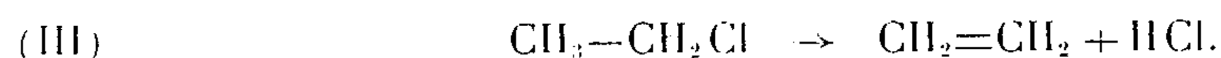


(I) $$CH_3-CH_2Cl \rightarrow CH_2=CHCl + H_2;$$



(II) $$CH_3-CH_2Cl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_2=CHCl + H_2O.$$

La réaction concurrente (III) est à éviter



(III) $$CH_3-CH_2Cl \rightarrow CH_2=CH_2 + HCl.$$

Un calcul thermodynamique simple montre que la réaction (III) a précisément lieu dans le domaine de température où la réaction (II) a un rendement théorique industriellement intéressant. D'autre part, la réaction (I) ne peut thermodynamiquement se produire qu'à des températures où la réaction (III) est totale. Il est donc nécessaire d'orienter la transformation par l'intermédiaire d'un catalyseur. La recherche de ce catalyseur et la détermination des températures où il est actif s'effectuent par analyse thermique différentielle. L'étude du taux d'avancement de la réaction en fonction du temps de contact et des proportions du mélange initial est faite hors calorimètre, le mélange gazeux réactionnel traversant en débit forcé une masse catalytique placée dans un réacteur.

A. Étude microcalorimétrique. — 1° *Appareillage.* — L'appareil utilisé est un microcalorimètre E. Calvet [1] fonctionnant à moyenne température (100-600°C). La cellule laboratoire où se trouve le catalyseur et la cellule témoin ont des capacités calorifiques et des inerties thermiques semblables.

2° *Mode opératoire.* — Dès que l'équilibre thermique de l'appareil, perturbé par l'introduction des cellules froides est réalisé, on admet les gaz dans les cellules et l'on met en fonctionnement le programmateur de température. Cette température croît linéairement de 100 à 600°C.

Pour chacun des catalyseurs employés, on effectue les quatre essais suivants :

a. un essai avec le chlorure d'éthyle seul, sans catalyseur, afin de tenir compte d'éventuels effets de parois et de la décomposition thermique du gaz;

b. un essai avec le chlorure d'éthyle en présence de catalyseur afin d'étudier la déshydrogénation catalytique;

c. un essai avec un mélange air chlorure d'éthyle sans catalyseur;

d. enfin un essai d'oxydation catalytique du chlorure d'éthyle.

3° *Résultats.* — A 350°C, en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome sur support d'alumine, le mélange air-chlorure d'éthyle réagit et, en un temps très bref, le flux thermique sortant de la cellule est décuplé par rapport au flux à $t < 350°C$ (*fig.* 1).

B. Étude hors calorimètre. — 1° *Mode opératoire.* — Le mélange réactionnel traverse en débit forcé une masse catalytique placée dans un réacteur tubulaire maintenu à température constante. Pour un catalyseur donné, les variables opératoires sont les suivantes :

a. température T du réacteur;

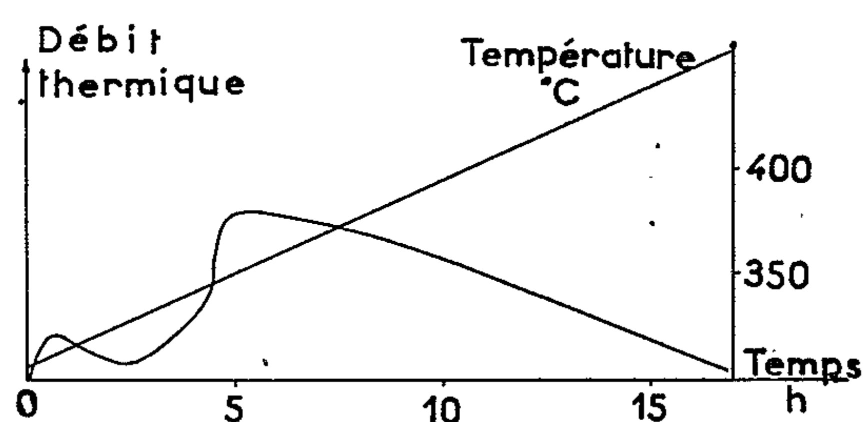


Fig. 1.

b. temps de contact θ du mélange réactionnel avec le catalyseur, ou débit D du gaz;

c. composition λ du mélange initial (λ est le rapport des volumes chlorure d'éthyle-air).

Les gaz sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

2° *Résultats.* — Dans tous les cas, le catalyseur est à base d'oxyde de chrome sur alumine.

a. Décomposition thermique : En phase gazeuse, la décomposition thermique du chlorure d'éthyle par élimination d'acide chlorhydrique commence vers 360°C. Elle est presque totale à 400°C, résultat en accord avec les travaux de Barton et Howlett [2].

b. Déshydrogénation catalytique : On obtient de très faibles quantités de chlorure de vinyle, environ 1 % du volume initial du chlorure d'éthyle. Au-delà de 380°C, la décomposition du chlorure d'éthyle en éthylène et acide chlorhydrique est prépondérante.

c. Oxydation catalytique : Les courbes représentées par la figure 2 donnent les rendements en chlorure de vinyle et en éthylène en fonction de la température, pour différentes valeurs de λ et pour $D = 1{,}8$ l/h.

TABLEAU I.

Rendements maximaux en chlorure de vinyle en fonction de la température pour différentes valeurs de λ (D = 1,8 l/h).

λ.	Rendement maximal en $CH_2{=}CHCl$ (% vol).	Rendement en $CH_2{=}CH_2$ (% vol).	Température (°C).
1/1	7	1	347
1/2	11	2	358
1/2,5	17	4	367
1/3	7	1	356

Le tableau I indique, en fonction de λ, les rendements maximaux en chlorure de vinyle obtenus à D et λ constants en faisant varier la température.

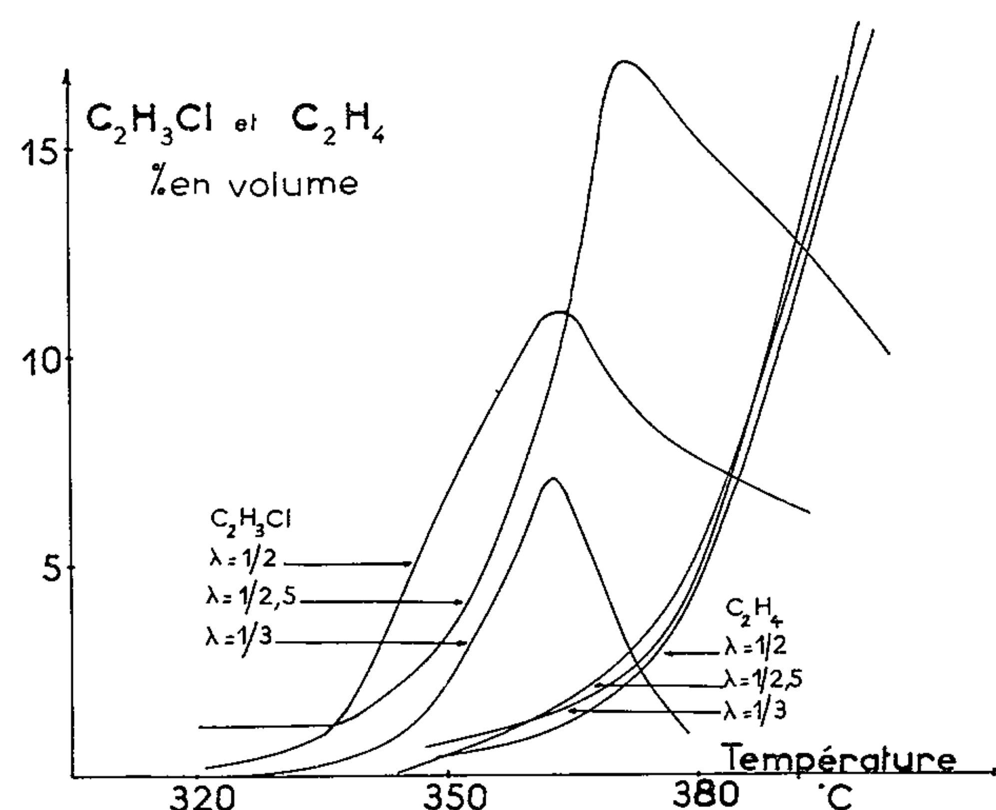


Fig. 2.

Les pourcentages sont exprimés en fonction du volume initial de chlorure d'éthyle.

C. CONCLUSION. — Parmi ceux que nous avons étudiés, le seul catalyseur qui se soit montré actif dans l'oxydation du chlorure d'éthyle en chlorure de vinyle est un catalyseur à base d'oxyde de chrome sur alumine.

Le rendement en chlorure de vinyle le plus élevé, obtenu en un seul passage des gaz dans le réacteur, est de 17 % pour un rendement en éthylène de 4 %.

Les premiers essais de recyclage laissent prévoir par ailleurs une amélioration de ce rendement.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.

(2) D. H. R. BARTON et K. E. HOWLETT, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 165.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, 26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la mesure des coefficients de diffusion de l'azote et du carbone dans le fer pur à l'aide d'une thermobalance.* Note (*) de

MM. **Paul Rocquet**, **Jean Adam-Gironne** et **Jean Lauvray**, présentée par M. Henri Moureu.

Par une méthode originale utilisant une thermobalance très sensible, on a déterminé à 700 et 740° les coefficients de diffusion de l'azote et du carbone dans le fer pur. Les résultats de ces nouvelles mesures permettent un choix plus sûr entre les valeurs divergentes que donnaient les précédents auteurs.

Le but du présent travail est de déterminer les valeurs du coefficient de diffusion de l'azote dans le fer pur. Les valeurs connues de ce coefficient présentaient des divergences trop grandes et concernaient des températures inférieures au domaine qui nous intéresse du point de vue industriel [(2), (3)].

La méthode originale que nous avons mise au point pour la détermination du coefficient de diffusion de l'azote s'applique aussi au carbone, ce qui nous a conduit à mesurer son coefficient de diffusion en vue de lever l'incertitude qui existe entre les valeurs différentes publiées par J. K. Stanley (5) et R. P. Smith (6).

Le principe de la méthode utilisée consiste à mesurer à l'aide d'une thermobalance la vitesse d'élimination de l'azote ou du carbone contenu dans des plaquettes de fer pur dans des conditions opératoires, telles que la vitesse du phénomène soit uniquement limitée par la diffusion de l'azote ou du carbone dans le fer. Pour cela nous utilisons le balayage des plaquettes par une atmosphère gazeuse permettant d'obtenir à la surface du métal une réaction de dénitruration ou de décarburation, dont la vitesse est extrêmement grande par rapport à celle de la diffusion de l'azote ou du carbone dans le métal.

Pour ces mesures, nous avons choisi en raison de sa grande sensibilité la thermobalance Ugine-Eyraud type B 60, qui transforme les variations de poids de l'échantillon en tensions électriques, enregistrées en fonction du temps. Nos déterminations ont été effectuées à 700 et 740°C, températures qui nous intéressaient pour des opérations industrielles. Nous avons utilisé du fer à 99,998 % (7), qui avant de servir à des mesures est dégazé dans l'hydrogène pur à la température de l'expérience. Il a été procédé pour chaque coefficient de diffusion à cinq mesures avec le mode opératoire suivant. Après balayage par un courant d'hydrogène pur et après avoir porté l'échantillon à la température d'expérience, on nitrure avec un mélange hydrogène-ammoniac, ou on carbure avec un mélange hydrogène-butane pendant des temps suffisants pour obtenir une teneur constante et uniforme en azote ou en carbone, de l'ordre de 0,015 %. Nous devions nous limiter à cette teneur en carbone pour rester uniquement en fer α,

ce qui simplifie beaucoup les calculs d'exploitation de nos mesures, et comme cette quantité nous suffisait pour avoir des déterminations précises, nous l'avons conservée pour l'azote; de plus pour ce dernier élément cette teneur est de l'ordre des plus fortes qu'on peut rencontrer dans les aciers extra-doux. Dans une deuxième phase on élimine l'azote avec de l'hydrogène pur ou le carbone avec un mélange donné hydrogène-vapeur d'eau, de telle façon que la vitesse de la réaction d'élimination à la surface du métal soit beaucoup plus grande que la vitesse de diffusion vers celle-ci. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi en constatant qu'en augmentant le débit de gaz utilisé, on ne modifiait pas le résultat de la mesure. Aussitôt après la fin de la deuxième phase de la première expérience, commence la première phase de la deuxième expérience et ainsi de suite jusqu'à la fin de la série de mesures.

Le calcul des coefficients de diffusion n'a été fait qu'à l'aide des courbes de perte de poids obtenues pendant la deuxième phase, car ce n'est que pendant celle-ci qu'il nous est possible d'affirmer que la vitesse de la réaction de surface est toujours suffisamment élevée par rapport à celle de la diffusion.

On utilise pour celà une expression dérivée de l'équation classique [1] :

$$\log \bar{c} = \log \frac{8c_0}{\pi^2} - \frac{\pi^2 Dt}{2,3h^2},$$

où $\bar{c}$ est la concentration moyenne en azote ou en carbone à l'instant t, c_0 la concentration initiale et h, l'épaisseur des plaquettes. Des nombres proportionnels à la valeur de c_0 et à autant de valeurs qu'on désire de $\bar{c}$ sont facilement obtenus avec la courbe potentiométrique de perte de poids de l'échantillon, en retranchant des tensions enregistrées aux temps o, t_1, t_2, t_3, etc. la valeur de la tension correspondant au palier final obtenu pratiquement en fin de dénitruration ou de décarburation. Avec une représentation graphique, où on porte les points ayant pour abscisse : o, t_1, t_2, t_3, etc. et pour ordonnée : $\log(8c_0/\pi^2)$, $\log \bar{c}_1$, $\log \bar{c}_2$, $\log \bar{c}_3$, etc., D est donné par la pente de la droite passant par ces points, celle-ci étant tracée à l'aide de la méthode des moindres carrés. Comme en réalité la longueur et la largeur des plaquettes ne sont pas infinies, les coefficients de diffusion calculés de cette manière sont entachés d'une erreur qui n'est pas négligeable. En effet, on peut montrer que si l'on tient compte de la longueur L et de la largeur l des plaquettes, on doit dans l'équation précédente diviser $\bar{c}$ par le produit

$$\left(1 - \frac{4}{L}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right)\left(1 - \frac{4}{l}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right).$$

Si l'on appelle α et β ces deux termes correctifs, il faut dans le représentation graphique précédente prendre en ordonnée $\log(\bar{c}/\alpha\beta)$ au lieu de $\log \bar{c}$; en pratique on commence par utiliser des valeurs approximatives

de α et β obtenues à partir de valeurs de D calculées sans cette correction, et l'on ajuste ensuite par approximations successives; l'importance de cette correction dans nos mesures a varié de 4,1 à 5,3 %.

Avec cette méthode et ces conditions opératoires, nous avons obtenu les valeurs suivantes du coefficient de diffusion de l'azote dans le fer : à 700°C, $4{,}38.10^{-7}$ cm²/s et à 740°C, $6{,}48.10^{-7}$ cm²/s. Nous pouvons comparer ces résultats aux valeurs calculées à partir des déterminations de J. D. Fast et M. B. Verrijp (2) : 4,4 et $6{,}4.10^{-7}$ cm²/s; de P. E. Busby, D. P. Hart et C. Wells (3) : 3,8 et $5{,}2.10^{-7}$ cm²/s et de P. Grieveson et E. T. Turkdogan (4) : 4,3 et $6{,}4.10^{-7}$ cm²/s. Nous n'avions pas connaissance de cette dernière publication quand nous avons commencé ce travail; elle est la seule qui donne des valeurs correspondant à des mesures effectuées aux températures qui nous intéressent; pour les deux premières on a extrapolé les résultats de mesures effectuées au maximum à 600°C. La concordance des résultats, sauf ceux de Busby, Hart et Wells, est très bonne.

Pour le coefficient de diffusion du carbone nous avons obtenu : à 700°C, $8{,}31.10^{-7}$ cm²/s et à 740°C, $14{,}1.10^{-7}$ cm²/s. Nous pouvons comparer ces résultats aux valeurs calculées à partir des déterminations de J. K. Stanley (5) : 6,8 et $9{,}8.10^{-7}$ cm²/s et de R. P. Smith (6) : 8,7 et $14{,}0.10^{-7}$ cm²/s. Nos résultats diffèrent assez de ceux de J. K. Stanley, mais confirment ceux de R. P. Smith.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) CARSLAW et JAEGER, *Conduction of heat in solids*, Oxford University Press, 1959, p. 93-97.

(2) J. D. FAST et M. B. VERRIJP, *J. Iron and Steel Inst.*, 176, 1954, p. 24.

(3) P. E. BUSBY, D. P. HART et C. WELLS, *A. I. M. E. Trans.*, 206, 1956, p. 686.

(4) P. GRIEVESON et E. T. TURKDOGAN, *A. I. M. E. Trans.*, 230, 1964, p. 1604.

(5) J. K. STANLEY, *A. I. M. E., Trans.* 185, 1949, p. 752.

(6) R. P. SMITH, *A. I. M. E. Trans.*, 224, 1962, p. 105.

(7) Fer spectrographiquement standardisé de Johnson, Matthey and Co., Londres.

(*Société Lorraine de Laminage Continu,*
28, rue Dumont d'Urville, Paris, 16e.)

CATALYSE. — *Dopage de l'oxyde de zinc par le lithium et le gallium.* Note (*)
de MM. **Jean-Eugène Germain**, **Bernard Gras** et **Jean-Pierre Beaufils**, présentée par M. Paul Pascal.

Le « dopage » de l'oxyde de zinc a un effet complexe sur l'activité de ce catalyseur dans la déshydrogénation de l'isopropanol à 350-400°C en phase vapeur.
La loi de compensation de Cremer-Constable est vérifiée.

L'oxyde de zinc est un catalyseur semi-conducteur de type N et il est connu que sa conductivité électrique est diminuée par l'introduction dans le réseau du cation Li^{+} augmentée par celle du cation Ga^{+++} [(1), (2)].,

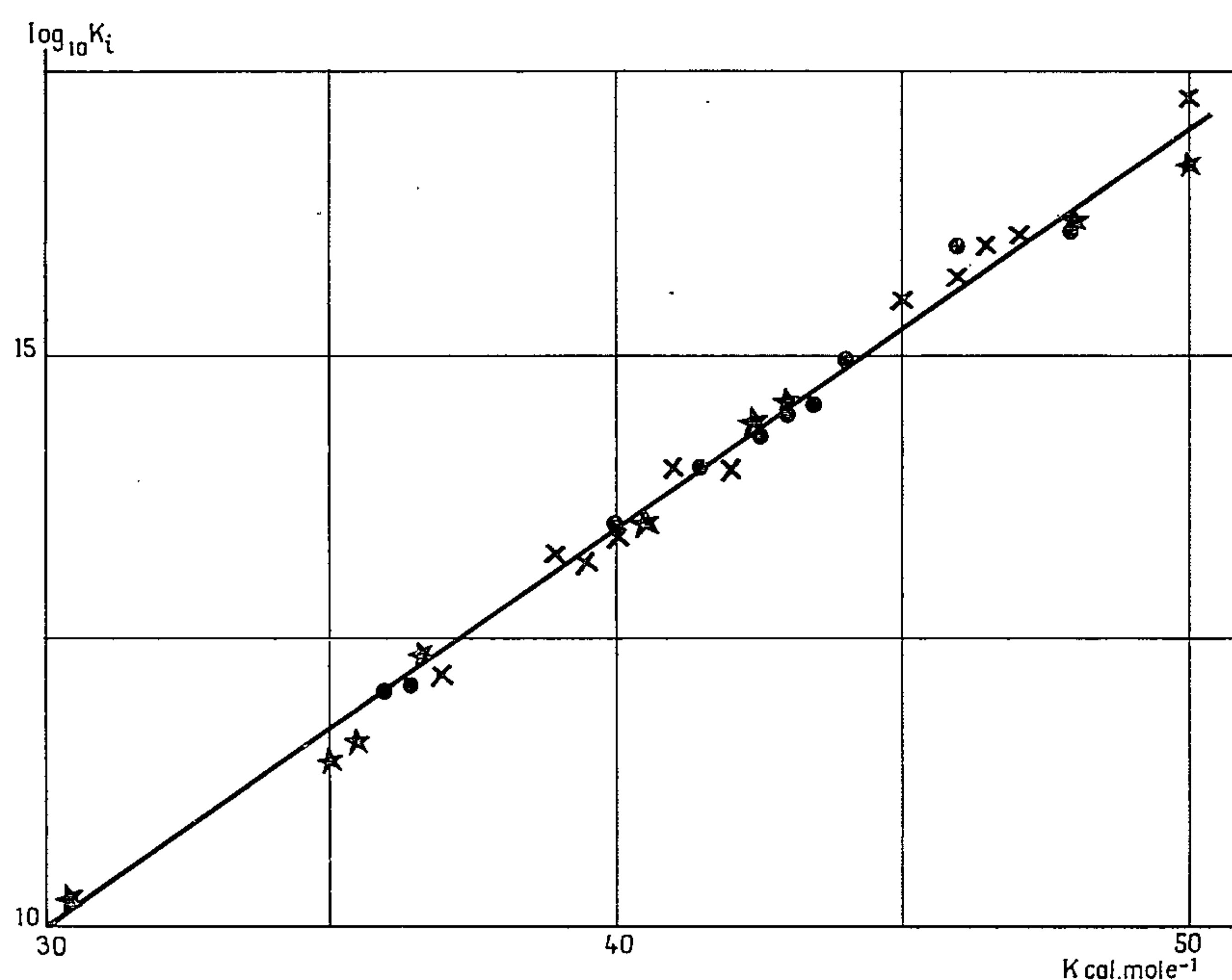


Fig. 1. — Loi de compensation.

La théorie électronique de la catalyse (3) prévoit que l'activité de l'oxyde de zinc devra donc être modifiée dans des directions opposées par dopage au lithium ou au gallium.

L'étude d'une série d'échantillons d'oxyde de zinc imprégnés par un sel du cation étranger (dope) et recuits à diverses températures nous a montré que ces traitements modifient à la fois l'activité (4) et l'aire spécifique (5).

L'activité catalytique dans la déshydrogénation de l'isopropanol en acétone était mesurée dans un microréacteur différentiel (7) et le taux de dopage restait inférieur à 1,5 %. Tous les catalyseurs étaient préréduits dans l'hydrogène.

Seule l'activité intrinsèque (moles d'isopropanol décomposées par seconde et par mètre carré de surface) caractérise convenablement le catalyseur. En effet pour une série d'oxydes de zinc, issus d'une même préparation mais recuits à des températures différentes, l'activité intrinsèque reste constante alors que l'aire spécifique varie dans un rapport de 1 à 4.

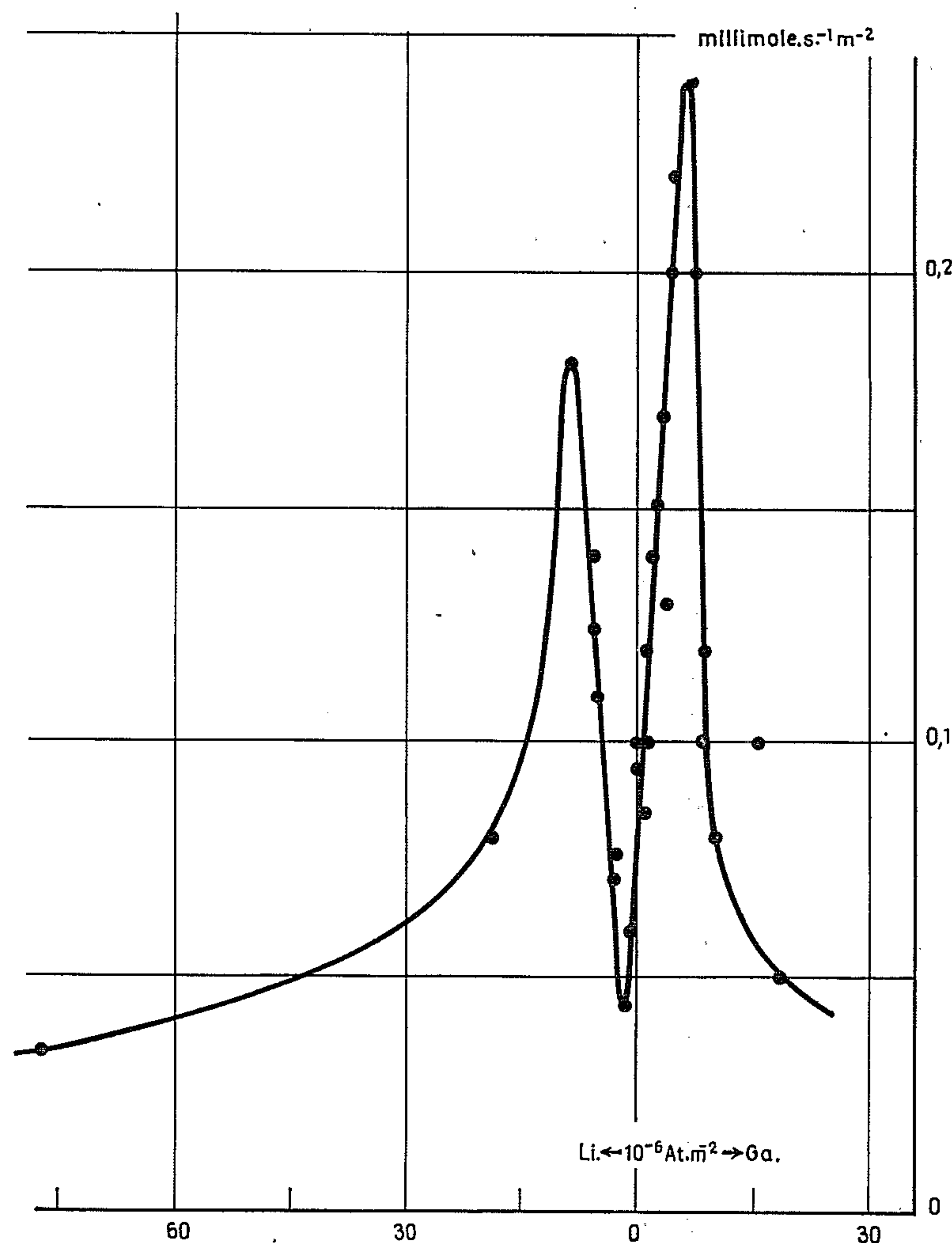


Fig. 2. — Activité intrinsèque (mmoles/s.m²) en fonction de la concentration superficielle de dopes (atome-g/m²) pour la température de 333°C.

Les activités intrinsèques de tous les échantillons ont été mesurées entre 300 et 400°C et les graphiques d'Arrhenius nous ont permis de calculer une énergie d'activation E (kcal/mole) et un facteur préexponentiel K_i (mmoles/s.m_2).

Tous les points relatifs aux divers échantillons de ZnO pur ou dopé, et recuits à des températures allant de 430 à 800°C s'alignent sur la même droite dans un graphique : $\log K_i$, E (*fig.* 1). Ceci correspond à la loi de compensation bien connue de Cremer-Constable [6] :

$$\log K_i = aE + b \qquad (a,\ b,\ \text{constantes}).$$

Cette loi a pour conséquence un écrasement considérable des effets du dopage, les activités maximales et minimales obtenues n'étant que dans un rapport de 5 environ à 333°C.

La diminution de l'énergie d'activation par dopage s'accompagne d'un abaissement notable du facteur préexponentiel qui la compense en grande partie.

En comparant des échantillons dopés de même concentration en « dope » (exprimée par les rapports atomiques Li/Zn ou Ga/Zn) nous avons montré précédemment [4] que l'activité intrinsèque dépend notablement de la température de recuit.

Il en résulte par exemple que, pour les catalyseurs recuits à basse température (430°C) les premières additions de lithium diminuent l'activité, tandis que celles de gallium l'augmentent. Pour les catalyseurs recuits à haute température (800°C) les additions de gallium et de lithium augmentent apparemment l'activité.

Il nous a semblé que la teneur en dope devrait être représentée par la concentration superficielle exprimée en atomes de lithium ou de gallium par mètre carré de surface de catalyseur ZnO, plutôt que par la concentration globale utilisée précédemment. En effet, la faible durée (4 h) et la basse température du recuit eu égard à la température de Tamman de ZnO, ne doivent pas permettre la mise en équilibre de la solution solide dans la masse de l'oxyde.

Nous avons alors repris les données expérimentales [4] et porté les activités intrinsèques de tous les échantillons de ZnO purs ou dopés, recuits à basse ou haute température, en fonction de la concentration superficielle nominale des dopes calculée à partir des aires spécifiques mesurées.

Dans ces conditions, et compte tenu de la précision des mesures d'activité (imprécision de 10 à 20 % selon l'activité et l'aire) tous les points se placent sur la même courbe expérimentale (*fig.* 2).

L'allure générale de cette courbe est complexe, mais les premières additions de gallium augmentent l'activité, tandis que celles de lithium la diminuent conformément à la théorie, si la réaction catalysée comporte dans son mécanisme une étape lente de transfert d'électrons du solide vers le substrat (étape accepteur).

Les maximums ou minimums observés lorsqu'on s'écarte des très faibles concentrations en dopes sont plus difficilement interprétables. On relève

des anomalies du même genre pour la conductivité des oxydes semi-conducteurs dopés.

On peut penser que, au-delà d'une certaine concentration superficielle, la solution solide de substitution postulée par la théorie élémentaire peut faire place à une solution d'insertion des cations étrangers, ou même à la formation de nouvelles phases (gallate de zinc ou zincate de lithium).

En conclusion, l'étude du dopage de l'oxyde de zinc conduit à des résultats beaucoup plus complexes que ne le laissait prévoir la théorie électronique de la catalyse ([3]) basée sur un modèle assez simple de l'effet des dopes. Il faut, pour progresser dans cette voie, une étude texturale et structurale approfondie du catalyseur dopé et un nouvel examen des propriétés électriques (conductivité, potentiel de contact) déjà amorcé dans notre laboratoire ([8]).

(*) Séance du 15 novembre 1965.

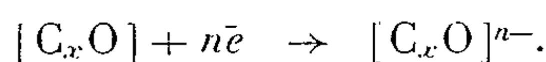
([1]) K. HAUFFE et A. L. VIERK, *Z. phys. Chem.*, 196, 1951, p. 160.
([2]) C. WAGNER, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 60.
([3]) TH. WOLKENSTEIN, *Théorie électronique de la Catalyse*, Masson, Paris, 1961.
([4]) J. E. GERMAIN, B. GRAS et J. P. BEAUFILS, *Coloquio sobre Quimica Fisica de procesos en superficies solidas*, Madrid, 1964, p. 233.
([5]) J. P. BEAUFILS, J. P. BONNELLE et B. GRAS, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1005.
([6]) E. CREMER, dans *Advances in Catalysis*, 7, 1955, p. 75.
([7]) B. GRAS, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1965.
([8]) J. P. BEAUFILS, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1964.

(*Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences 103, rue Barthélemy-Delespaul, Lille, Nord.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Relations entre propriétés oxydoréductrices et phénomènes d'adsorption d'ions à la surface du carbone.* Note (*) de M. **René Vignaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

On émet l'hypothèse que la réduction des groupes oxydants de la surface du carbone s'accompagne d'un phénomène d'adsorption cationique. On le vérifie expérimentalement en suivant la réduction des groupes de surface et l'adsorption des cations.

Nous avons montré, dans une Note précédente [1] qu'il était possible de classer les carbones selon leur pouvoir oxydant intrinsèque, dans un milieu à très faible teneur en proton tel que le N, N.-diméthylformamide (DMF) anhydre. La réaction électrochimique faisant intervenir le « carbone oxydé » peut être schématisée par le formalisme



$$[C_xO] + n\bar{e} \rightarrow [C_xO]^{n-}.$$

dans lequel $[C_xO]$ représente le complexe carbone-oxygène, ce dernier étant fixé sur certains sites actifs du carbone, et $[C_xO]^{n-}$ la forme réduite de ce complexe lorsque ces groupes $[C_xO]$ sont réduits par la présence d'iodure de potassium.

Nous avons supposé que pour maintenir la neutralité électrique de la solution, les cations potassium provenant de l'iodure se fixent sur les groupes réduits $[C_xO]^{n-}$ du carbone. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons comparé la quantité de groupes $[C_xO]$ transformés en $[C_xO]^{n-}$ et le nombre de cations potassium fixés sur le carbone sous forme probable $[C_xO]\,K_n$.

Dans une première phase nous déterminons la quantité de $[C_xO]^{n-}$ correlativement apparue lors de l'oxydation de l'iodure.

Ce passage intermédiaire par l'iode et ses composés permet une correspondance oxydoréductrice équivalent à équivalent entre la phase solide du carbone et une phase ionisée excluant ainsi tout processus protonique. Quelle que soit la forme apparue : iode I_2 ou son complexe I_3^- nous déterminons le nombre d'équivalents oxydoréducteurs transférés, en titrant en retour par le thiosulfate de sodium. Nous exprimons ce pouvoir oxydant en milliéquivalents par gramme de carbone : mequiv.g^{-1}.

Après rinçage de la phase solide nous dosons par analyse de spectrofluorescence X la quantité de cations K^+ adsorbés par les groupes réduits du carbone $[C_xO]^{n-}$.

Une première vérification montre que l'iode et les iodures ont été convenablement éliminés du carbone par le lavage.

Nous examinons plusieurs échantillons provenant d'un même carbone, donc de surfaces spécifiques très voisines, ayant des degrés de recouvrement en oxygène plus ou moins grands.

Nous comparons dans le tableau suivant le pouvoir oxydant et les adsorptions d'ions potassium de ces échantillons de carbone.

Pouvoir oxydant ou C_xO (méquiv.g^{-1}).	Teneur en K^+ (ions.g^{-1}).	Pouvoir oxydant ou C_xO (méquiv.g^{-1}).	Teneur en K^+ (ions.g^{-1}).
0,169	0,168	0,141	0,145
0,179	0,165	0,131	0,140
0,119	0,095	0,005	0,005

On voit une corrélation proportionnelle entre le nombre de groupements oxydants $[C_xO]$ présents au départ dans l'échantillon et la quantité d'ions K^+ adsorbés après réduction.

Il est curieux de signaler que lorsque le pouvoir oxydant est pratiquement nul, l'adsorption des ions K^+ est également supprimée. Il nous semble donc possible de supposer que les ions K^+ sont adsorbés ou liés aux formes réduites $[C_xO]^{n-}$ pour former certains groupements tels que $[C_xO]K_n$.

Le tableau précédent montre en effet, compte tenu de la précision expérimentale, qu'à un groupement réduit correspond la fixation d'un ion potassium K^+.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) R. Vignaud et J. Brenet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3362.

(Centre de Recherches de la Société Les Piles Wonder, 77, rue des Rosiers, Saint-Ouen, Seine.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur un mode de calcul de l'impédance des électrodes poreuses.* Note (*) de MM. **Philippe Brouillet**, **Alfred Grund**, **Fernand Jolas** et **Robert Mellet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit les relations entre l'impédance d'une électrode poreuse et celle de la réaction électrochimique elle-même. Ces relations tiennent compte des résistivités ionique et électronique caractéristiques de l'électrode poreuse.

Une électrode poreuse est caractérisée par la juxtaposition continue et statistiquement homogène de deux phases : l'une solide, douée de conduction électrique; l'autre liquide, douée de conduction ionique. Entre ces deux phases peut avoir lieu une réaction électrochimique dont la particularité est de s'étendre statistiquement à un volume.

C'est un des buts de ce travail de calculer, en fonction de la fréquence, l'impédance d'une électrode poreuse à partir de l'impédance, supposée connue [1], de la réaction électrochimique elle-même.

Un courant complexe $\mathcal{J}$ ($|\mathcal{J}|$ en A.cm^{-2}) traversant une électrode poreuse selon une direction perpendiculaire à la surface frontale se décompose, pour tous les plans d'abscisse y, en un courant électronique $\mathcal{J}^e$ complexe ($|\mathcal{J}^e|$ en A.cm^{-2}) et un courant ionique $\mathcal{J}^0$ complexe ($|\mathcal{J}^0|$ en A.cm^{-2}) de façon à ce que leur somme reste constante

$$\mathcal{J}^0_y + \mathcal{J}^e_y = \mathcal{J}. \tag{1}$$

La réaction électrochimique entre les deux phases se traduit par un courant réactionnel $\mathcal{J}^R$ complexe ($|\mathcal{J}^R|$ en A.cm^{-3}) qui résulte de la conversion du courant électronique en courant ionique, ou *vice versa*, et dont l'expression est

$$\mathcal{J}^R = \frac{\partial \mathcal{J}^e}{\partial y} = -\frac{\partial \mathcal{J}^0}{\partial y}. \tag{2}$$

En conséquence, la surtension électrochimique η complexe ($|\eta|$ en V) afférente à cette conversion pourra s'écrire

$$\eta_y = z\mathcal{J}^R_y, \tag{3}$$

z complexe ($|z|$ en Ω.cm^3) étant l'impédance de la réaction électrochimique.

Considérons deux points situés tous deux dans la phase de conduction électronique aux profondeurs y et $y + dy$ et entre lesquels existe une différence de tension complexe $d\mathcal{U}$.

En suivant un chemin entièrement situé dans la phase de conduction électronique $d\mathcal{U} = -\tau\mathcal{J}^e\,dy$, τ (en Ω.cm) étant la résistivité électronique de l'électrode. L'expression de $d\mathcal{U}$ peut également être obtenue en suivant un chemin situé dans la phase de conduction ionique à condition de faire

intervenir les surtensions aux niveaux y et $y + dy$ correspondant au passage d'une phase à l'autre. Dans ces conditions,

$$d\mathcal{U} = -\rho\,\mathcal{I}^0\,dy + \eta_y - \eta_{(y+dy)},$$

où ρ (en Ω.cm) est la résistivité ionique de l'électrode.

En égalant les deux expressions de $d\mathcal{U}$ et en utilisant les relations (1), (2) et (3), on établit l'équation différentielle qui conditionne la répartition du courant réactionnel à l'intérieur de l'électrode poreuse

$$\frac{\rho+\tau}{z}\mathcal{I}^{\mathrm{R}} = \frac{\partial^2 \mathcal{I}^{\mathrm{R}}}{\partial y^2}. \tag{4}$$

Cette équation différentielle est à rapprocher d'autres expressions établies dans des conditions plus particulières [2] ou dans le cadre des études sur la répartition du courant continu dans les électrodes poreuses [3].

L'intégration de l'équation (4) nécessite la précision des conditions aux limites qui diffèrent selon la nature des bornes imposées à l'électrode.

Si l'électrode poreuse est bornée d'un côté par le milieu ionique et, de l'autre, par le milieu électronique (collection asymétrique) :

$$\text{pour } y = 0 : \quad \mathcal{I}^0 = \mathcal{I} \quad \text{et} \quad \mathcal{I}^e = 0;$$
$$\text{pour } y = l : \quad \mathcal{I}^0 = 0 \quad \text{et} \quad \mathcal{I}^e = \mathcal{I}$$

(l étant l'épaisseur de l'électrode).

Dans ces conditions, l'impédance complexe Z_a ($|Z_a|$ en $\Omega.\mathrm{cm}^2$) de l'électrode poreuse sera

$$Z_a = \frac{(\mathcal{I}^{\mathrm{R}} z)_{y=0} + \tau\int_0^l\int_0^y \mathcal{I}^{\mathrm{R}}\,dy\,dy}{\mathcal{I}}, \tag{5}$$

soit, après intégration,

$$Z_a = \frac{\rho\tau l}{\rho+\tau}\left[1 + \frac{2}{ql\,\mathrm{sh}\,ql}\right] + \frac{(\rho^2+\tau^2)\,l}{\rho+\tau}\left[\frac{1}{ql\,\mathrm{th}\,ql}\right], \tag{6}$$

expression dans laquelle $q = \sqrt{(\rho+\tau)/z}$.

Si, par contre, l'électrode poreuse est bornée par deux milieux de conduction électronique (collection symétrique) :

$$\text{pour } y = 0 \quad \text{et} \quad y = l : \quad \mathcal{I}^e = \mathcal{I} \quad \text{et} \quad \mathcal{I}^0 = 0.$$

L'impédance de l'électrode poreuse considérée sous ces dernières conditions est de la forme

$$Z_{S^e} = \frac{\tau\int_0^l\left[\mathcal{I} + \int_0^y \mathcal{I}^{\mathrm{R}}\,dy\right]dy}{\mathcal{I}}, \tag{7}$$

soit, après intégration,

$$Z_{S^e} = \frac{\rho\tau l}{\rho+\tau} + \frac{2\tau^2 l}{\rho+\tau}\left(\frac{1}{ql\,\mathrm{th}\,ql} - \frac{1}{ql\,\mathrm{sh}\,ql}\right). \tag{8}$$

Des calculs analogues effectués dans le cas où les deux bornes sont constituées par le milieu ionique conduisent à la formule suivante :

$$Z_{S^0} = \frac{\rho\tau l}{\rho + \tau} + \frac{2\rho^2 l}{\rho + \tau}\left(\frac{1}{ql \operatorname{th} ql} - \frac{1}{ql \operatorname{sh} ql}\right). \tag{9}$$

Lorsque les fréquences tendent vers l'infini ou vers zéro, il est possible d'obtenir des informations sur les valeurs des résistivités ρ et τ.

En effet, les impédances décrites selon les formules (6), (8) et (9) tendent vers $\rho\tau l/(\rho + \tau)$ lorsque la fréquence tend vers l'infini et z vers zéro.

D'autre part, lorsque la fréquence tend vers zéro et sous réserve que les deux composantes de l'impédance électrochimique z tendent elles-mêmes vers l'infini, les limites des impédances formulées selon (8) et (9) tendent vers τl et ρl respectivement.

La connaissance de ρ et de τ ainsi que de l'impédance électrochimique z permet de calculer, d'après les relations précédentes, l'impédance Z de l'électrode poreuse en fonction de la fréquence du courant de mesure. Nous donnerons dans une prochaine communication des exemples de calcul et de représentation graphique de cette impédance.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) D. C. GRAHAME, *J. Electrochem. Soc.*, 12, 1952, p. 370 C.
(2) R. DE LEVIE, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1231.
(3) J. EULER et W. NONNENMACHER, *Electrochim. Acta*, 2, 1960, p. 268.

(*Centre de Recherches de la Société « Les Piles Wonder »,
77, rue des Rosiers, Saint-Ouen, Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Préparation de solutions pures et anhydres de sels dans l'éthanenitrile.* Note (*) de MM. **Paul Champion** et **Jean Royon**, présentée par M. Georges Champetier.

Description d'une méthode expérimentale d'obtention de solutions anhydres de sels cristallisant avec une ou plusieurs molécules d'eau dans un solvant non aqueux, ces sels ne pouvant être déshydratés par la méthode classique de chauffage sous vide.

La préparation de solutions anhydres dans l'éthanenitrile est ardue lorsqu'on désire obtenir de très faibles concentrations en eau, de l'ordre de la partie par million en masse. En effet, il faut tout d'abord être capable de préparer le solvant afin qu'il contienne moins de 1.10^{-6} d'eau, ensuite faire une dessiccation des sels, car, de nombreux sels cristallisent avec une ou même plusieurs molécules d'eau. Enfin, il faut opérer dans une enceinte exempte de vapeur d'eau si l'on veut éviter toute réabsorption d'eau.

L'éthanenitrile a été préparé par une méthode inspirée d'une de celles décrites par Coetzee et coll. ([1]).

1° Distillation à reflux pendant 6 h sous atmosphère d'argon U sec d'éthanenitrile Merck pur pour synthèse, contenant environ 3000.10^{-6} d'eau, sur 1 ml d'hydroxyde de potassium à 1 % en solution aqueuse par litre de solvant, suivie d'une distillation fractionnée.

2° Dessiccation sur tamis moléculaire Linde 4 Å.

3° Distillation simple.

4° Agitation pendant 12 h en contact avec l'hydrure de calcium.

5° Après décantation et transfert, distillation fractionnée sur anhydride phosphorique.

6° Distillation à reflux pendant 6 h sur hydrure de calcium.

7° Distillation fractionnée. Recueil de la partie distillant à 81°,6, ayant une conductibilité supérieure à $4.10^{-9}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Le dosage de l'eau résiduelle a été fait par deux méthodes, la méthode classique de Karl Fischer à sensibilité maximale sur des prises d'essai de 50 ml et par une adaptation de la méthode coulométrique de dosage d'eau décrite par Keidel ([2]). Elles nous ont permis de constater que nous pouvions obtenir dans les meilleurs cas notre solvant contenant moins de $0,5.10^{-6}$ d'eau.

Nous avons ensuite particulièrement étudié la fabrication des solutions de perchlorates de sodium et de lithium et de chlorure de lithium dans l'éthanenitrile. Ce choix est dû à leur grande solubilité dans ce solvant.

Les sels utilisés étaient des produits Merck purs pour analyse que nous avons purifiés de façon classique par deux recristallisations fractionnées dans de l'eau tridistillée de 2.10^{-7} à $10^{-7}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Les sels sont dissous dans cette eau portée à 90°C jusqu'à saturation mais en absence de phase solide. La solution obtenue est passée en entonnoir filtrant de porosité 4 et la recristallisation du sel a lieu au refroidissement, les premières et dernières fractions cristallisées sont rejetées.

Après la deuxième recristallisation, les cristaux sont essorés.

Le séchage des sels par chauffage sous vide n'est pratiquement pas applicable pour les perchlorates.

Ceux-ci sont séchés sous vide en présence de $Mg(ClO_4)_2$ anhydre pendant une dizaine de jours, l'eau étant condensée dans un piège à air liquide.

Ainsi, le $NaClO_4$ qui cristallise avec une molécule d'eau n'en contient après ce traitement qu'environ 0,1 mole par mole. Les sels sont conservés dans un dessiccateur sous vide en présence de $Mg(ClO_4)_2$ anhydre.

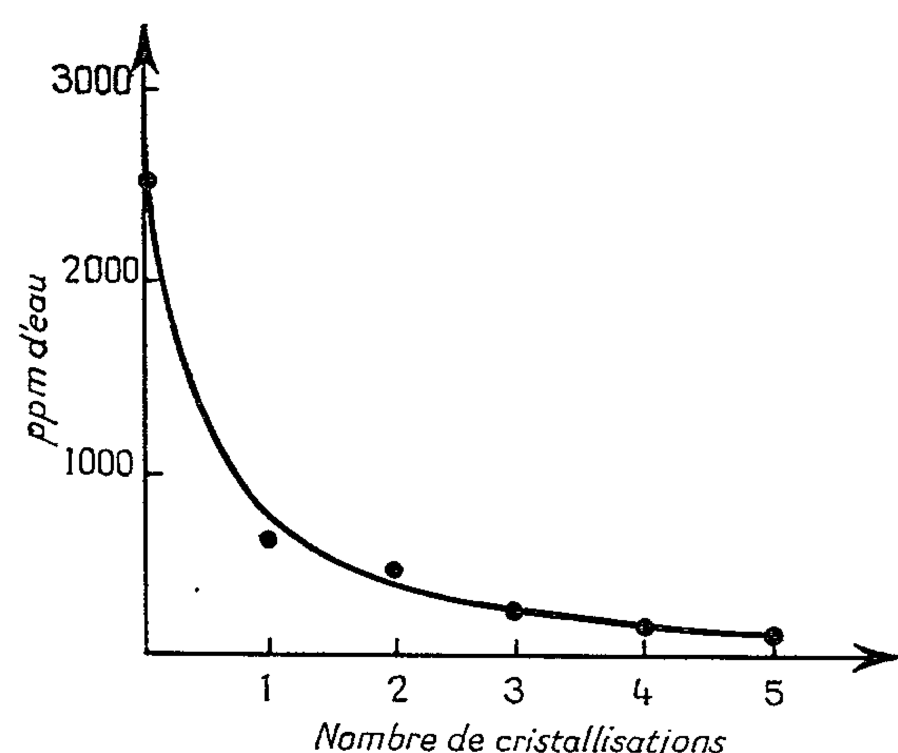


Fig. 1.

Mais cette dessiccation n'est pas suffisante en effet une solution de concentration N/10 en $NaClO_4$ faite dans du CH_3CN anhydre avec le sel contenant 0,1 mole d'eau sera M/100 en eau, c'est-à-dire en masse 230.10^{-6}.

Si l'on peut considérer qu'une impureté est négligeable lorsqu'elle est en concentration 1000 fois plus petite que la concentration du corps à étudier, nous en déduisons qu'il nous faut préparer une solution ne contenant que 10^{-4} M d'eau, c'est-à-dire en masse moins de $2,3.10^{-6}$. Nous sommes arrivés à obtenir de telles solutions à l'aide de la méthode ci-dessous.

Nous avons observé qu'en faisant une série de recristallisations du sel étudié dans l'éthanenitrile le liquidus s'enrichissait en eau et que le solidus devenait de plus en plus anhydre.

Les premiers essais ont été faits par des recristallisations successives de $NaClO_4$ et un simple essorage des cristaux recueillis entre chaque recristallisation, celles-ci étant faites à environ — 10°C. Nous avions obtenu les résultats suivants :

La solution primitive contenait 2 500 . 10^{-6} d'eau, après la 1re recristallisation il en restait 620 . 10^{-6}; après la 2e, 455 . 10^{-6}; après la 3e, 260 . 10^{-6}; après la 4e, 130 . 10^{-6}; après la 5e, 120 . 10^{-6} (*fig.* 1).

Nous avons amélioré la méthode de la façon suivante : Une solution saturée de $NaClO_4$ (0,1 mole d'eau) à 25° dans CH_3CN anhydre est placée dans la partie inférieure du vase dont le schéma est donné sur la figure 2. Après une rotation d'un demi-tour du vase autour de son axe horizontal OO′ la solution se trouve alors dans la partie supérieure du vase, une très légère surpression d'argon U sec dans la partie inférieure permet de maintenir la solution au-dessus de la pastille poreuse n° 3.

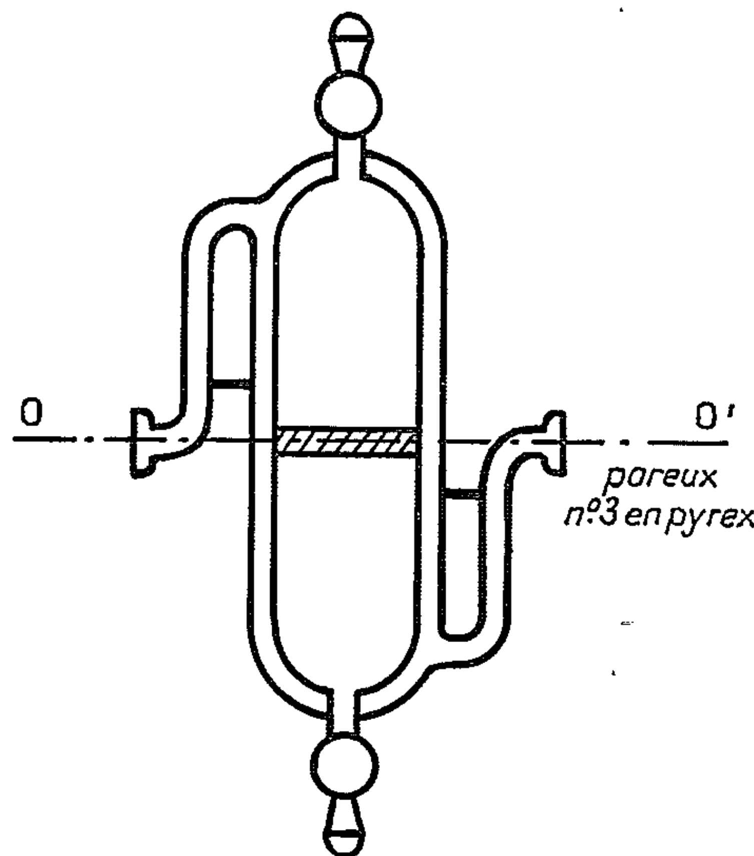


Fig. 2.

En faisant circuler dans la double paroi de l'alcool éthylique refroidi à — 50°C, on provoque une recristallisation partielle du sel. La réfrigération étant maintenue on fait le vide dans la partie inférieure de la cellule, le liquidus est ainsi soutiré, les cristaux sont retenus à la partie supérieure par la pastille de verre fritté n° 3 placée au centre du vase. On sèche alors ceux-ci en faisant passer pendant 3 h à travers les cristaux un courant d'argon U desséché sur vapeur de magnésium à 750°C. Le vide est ensuite fait pendant plusieurs heures, les vapeurs d'eau et de CH_3CN étant piégées par de l'air liquide. En répétant l'opération le sel est alors pulvérulent, on en prépare ensuite des solutions concentrées par dissolution dans l'éthanenitrile anhydre. La composition de la solution est déterminée par la mesure du poids du sel sec d'un volume connu. Il est alors possible d'obtenir par dilution des solutions de titre voulu.

Nous avons pu ainsi fabriquer des solutions 10^{-2} N de $NaClO_4$ contenant de l'ordre de 1 . 10^{-6} d'eau ($< 2 . 10^{-6}$).

Ces résultats ont été obtenus en prenant un certain nombre de précautions.

Toutes les manipulations ont été faites dans des boîtes à gants sous atmosphère contrôlée; elles sont en effet balayées en permanence par de l'azote R séché sur $Mg(ClO_4)_2$ anhydre, des pièges à vapeur d'eau composés de P_2O_5 sont placés en permanence dans ces dernières. A l'intérieur même des boîtes à gants, tous les transferts de liquides et de solutions sont faits à l'abri de l'atmosphère des boîtes. L'atmosphère contrôlée des boîtes est là seulement par mesure de précaution et pour éviter la diffusion de la vapeur d'eau à travers les rodages qui sont tous montés non graissés.

Toute la verrerie servant aux différentes opérations de préparation et de contrôle est soigneusement lavée au mélange sulfochromique, abondamment rincée à l'eau tridistillée, passée à la vapeur d'eau tridistillée pendant plusieures heures, séchée 12 h à l'étuve à 150°C puis mise sous atmosphère d'azote R sec dans le sas de la boîte à gants, rincée à l'éthanenitrile, séchée sous vide pendant 4 h; l'éthanenitrile et l'eau résiduelle étant piégés par de l'air liquide. Les récipients sont alors mis sous atmosphère d'argon séché sur vapeur de magnésium; le contrôle de l'humidité de la verrerie peut être effectué en faisant passer dans celle-ci de l'argon U sec dont on détermine l'état d'hydratation avant et après passage par la méthode coulométrique de Keidel ([2]).

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, D. K. Mc Guire et G. R. Padmanabhan, *Anal. Chem.*, U. S. A., 34, n° 9, 1962, p. 1139-1143.

(2) F. A. Keidel, *Anal. Chem.*, U. S. A., 31, n° 12, 1959, p. 2043-2048; L. E. Cole, M. Czuza, R. W. Mosley et D. T. Sawyer, *Anal. Chem.*, U. S. A., 31, n° 12, 1959, p. 2048-2050.

(Laboratoire d'Électrochimie du Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés d'échange anionique des N-méthylaminodihydroxypropyl-celluloses.* Note (*) de MM. **Claude-M. Bruneau** et **Jean-René Prigent**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des propriétés d'échange anionique des N-méthylaminodihydroxypropyl-celluloses confirme et précise le mode d'action de la bis-époxyamine sur l'alcali-cellulose, établi à partir de l'étude cinétique de sa réactivité en phases hétérogènes.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit l'obtention de dérivés aminés de la cellulose à partir de bis-époxyamines et étudié plus particulièrement la cinétique de l'action de la N-méthyl-bis-époxypropylamine sur l'alcali-cellulose en phases hétérogènes. Le but poursuivi était l'obtention de dérivés macromoléculaires tridimensionnels susceptibles de présenter des propriétés échangeuses d'anions de caractéristiques intéressantes et une plus grande constance de leurs capacités au cours des cycles d'échange [2].

Nous avons déterminé les capacités et les constantes apparentes d'échange de produits choisis parmi ceux qui ont permis l'étude cinétique précédente et obtenus après des durées de réaction respectives de 2, 9 et 12 h, à des températures comprises entre 5 et 65°C.

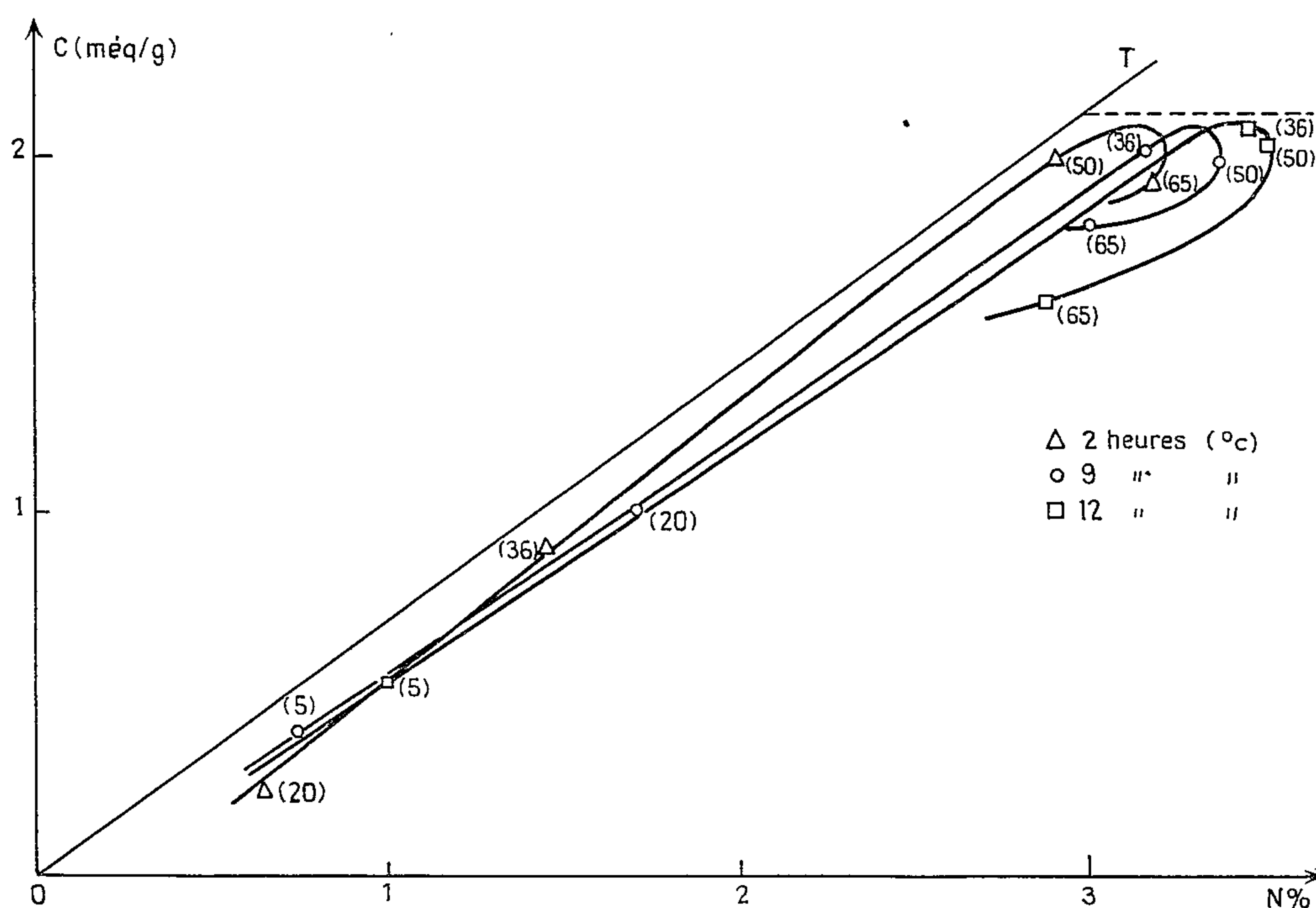
Capacités d'échange. — Elles ont été mesurées par dosage potentiométrique en retour, à force ionique constante, de la résine échangeuse sous forme amine libre, mise en suspension dans une solution d'acide chlorhydrique en excès et de chlorure de potassium de concentration 1 M [3] après une durée de mise en équilibre arbitrairement fixée à 15 h.

Les résultats de ces mesures sont reportés sur la figure ci-contre, dans laquelle est représentée la variation des capacités d'échange en fonction du taux d'azote des échantillons, pour une même durée de réaction de la bis-époxyamine.

Ces courbes (courbes isochrones) montrent que pour des échantillons préparés dans des conditions ménagées, les capacités expérimentales varient proportionnellement à la teneur en azote, tout en restant inférieures aux capacités théoriques (droite OT). Lorsque le taux d'azote croît et dépasse 3 % les courbes présentent un maximum de l'ordre de 2,1 méquiv-g correspondant à un taux d'azote théorique de 3 %, c'est-à-dire à un taux de substitution topochimique des fonctions hydroxyle de 33 %.

La capacité d'échange décroît ensuite, alors que le taux d'azote continue de croître légèrement, ce qui correspond à une diminution de l'accessibilité des sites échangeurs, due à l'existence d'un réseau à taux de pontage croissant avec l'importance du traitement (durée prolongée, température plus élevée) auquel sont soumis les échantillons lors de leur préparation.

Lorsque le taux d'azote passe à son tour par un maximum en raison de la dégradation de la chaîne cellulosique aminée [1], la capacité diminue mais beaucoup moins rapidement que le laisserait supposer une dégradation uniforme du réseau. La coupure des mailles formant les parties fortement réticulées, facilite à nouveau l'accessibilité des sites échangeurs. Les capacités tendent alors vers celles des échantillons préparés dans des conditions ménagées.



Variation de la capacité
en fonction du taux d'azote et de conditions de préparation des résines échangeuses
(température et durée de réaction).

Sélectivité. — Les constantes d'échange anionique ont été déterminées par mesure des différences de pH des suspensions de résine dans des solutions acides de l'anion et du sel de potassium à demi-neutralisation et à force ionique constante [4]. Bien que cette méthode ne permette d'atteindre qu'une constante d'échange apparente, elle conduit à des résultats comparatifs dans la mesure où, comme nous l'avons fait, les opérations sont effectuées parallèlement aux différentes concentrations équivalentes ioniques pour tous les anions considérés, et les mesures de pH effectuées après un même temps d'équilibre arbitrairement fixé à un mois.

L'ensemble des différentes résines échangeuses est caractérisé par une faible sélectivité des ions chlorure et nitrate (log K inférieur à 0,1) mais constante aux concentrations ioniques envisagées. Cette dernière propriété semble s'étendre aux autres ions monovalents pour les résines de faible capacité.

Pour les résines dont la capacité est à la fois voisine de la capacité maximale et proche de la capacité théorique, l'ordre d'affinité en fonction de la concentration ionique est le suivant :

$c = 10^{-2}$ N : chlorure < nitrate < acétate < tartrate, oxalate < sulfate;
$c = 10^{-1}$ N : chlorure < nitrate < tartrate < acétate, oxalate < sulfate;
$c =$ N : chlorure < nitrate < tartrate, oxalate < sulfate < acétate.

On constate une affinité anormale de l'ion acétate aux fortes concentrations. Néanmoins, à mesure qu'on considère des échantillons dont les points figuratifs s'éloignent des capacités théoriques, cette anomalie tend à disparaître. De plus, pour des concentrations ioniques correspondantes, la sélectivité diminue lorsque le degré de substitution croît : l'échelle logarithmique de sélectivité se réduit de 0,8 unité environ. Ceci paraît en accord avec la formation prépondérante d'un réseau tridimensionnel superficiel.

L'étude des propriétés d'échange anionique effectuée dans ce travail, précise et confirme l'étude cinétique de l'action de la bis-époxyamine sur l'alcali-cellulose en phases hétérogènes, en fonction de la température. La formation d'un réseau aminé superficiel ponté explique bien la capacité croissante observée au début, la capacité maximale atteinte puis la décroissance de la capacité quand, le taux de pontage continuant de croître, se produit une diminution de l'accessibilité des sites échangeurs. Au-delà d'un taux d'azote maximal, la dégradation compétitive du support cellulosique aminé (1) et préférentielle du réseau tridimensionnel superficiel par coupure des mailles aminées conduit à une décroissance non linéaire et moins rapide de la capacité ainsi qu'à une sélectivité à nouveau croissante.

Elle montre, en outre, que par réactions en phases hétérogènes, on peut difficilement espérer obtenir, d'une part, des résines de capacité élevée, à moins d'utiliser comme nous le proposions, une bis-époxypropyldiamine, et d'autre part des résines de sélectivité satisfaisante si l'on effectue leur préparation dans des conditions de traitement plus intenses. Par ailleurs, les opérations mettant en jeu les divers échantillons étudiés, ont montré qu'ils étaient doués d'une bonne stabilité au cours des cycles d'échange.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) C. M. Bruneau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2413.
(2) G. Champetier, E. Kelecsnyi-Dumesnil, G. Montegudet et J. Petit, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 269.
(3) E. Selegny, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1290 à 1299.
(4) E. Selegny, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1300 à 1305.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la dégradation alcaline des solutions aqueuses d'acide leuconique.* Note (*) de M. **Maurice Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

En tampon carbonate, l'acide leuconique engendre un mélange sensiblement équimoléculaire de tartrate et d'une aci-réductone dont la structure a été établie dans une Note précédente : $^{-}OCO—CO—C(O^{-})=C(OH)—COO^{-}$ [1]. Une étude potentiométrique confirme les résultats acquis et précise les conditions de formation d'un leuconate de sodium insoluble. Le chauffage développe une réaction de dismutation.

1. Alcalinisation de l'acide leuconique en tampon carbonate. — 1° *Solutions diluées.* — Quand on verse une solution diluée d'acide leuconique ($\leqq$ 0,02 M) dans un tampon carbonate pH 10,50, une intense coloration violette apparaît pendant quelques instants. Quand elle a disparu, la solution est jaune et présente les manifestations d'une aci-réductone : vagues anodiques au polarographe et forte bande d'absorption ultraviolette. $\varepsilon = 6500$ à 325 mμ. La hauteur de la vague anodique, rapportée à celle fournie par l'acide ascorbique dans les mêmes conditions, permet d'évaluer à 60 % la proportion d'aci-réductone obtenue. Cette valeur est confirmée par électrolyse à potentiel contrôlé sur anode de mercure ($E_{1/2} = -0{,}125$ V à pH 10,50) : la quantité d'électricité passée correspond à 1,2 F par mole d'acide leuconique initiale, ce qui démontre l'absence d'équilibre cétol $\rightleftharpoons$ ènediolate.

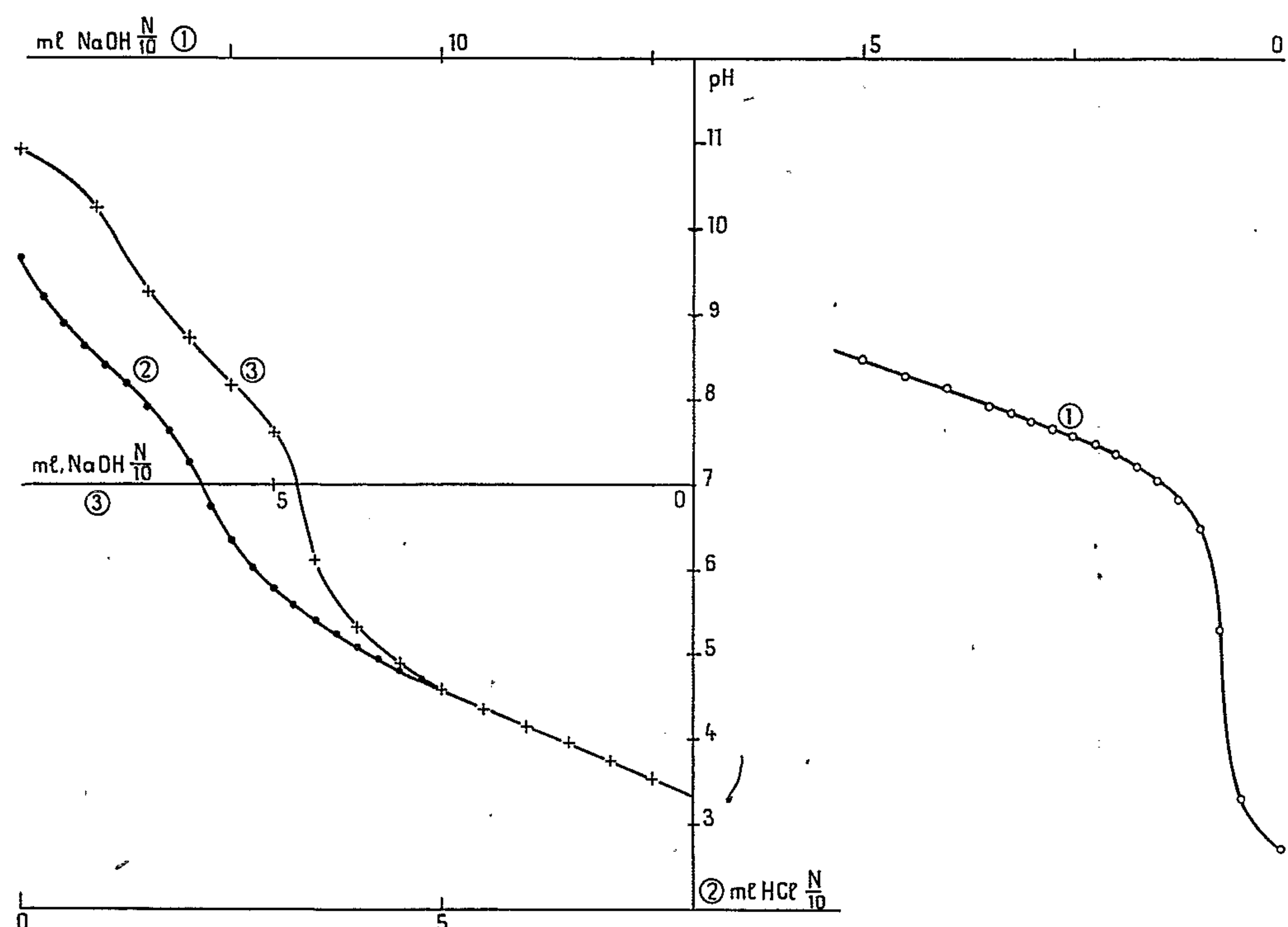
2° *Solutions concentrées.* — Quand une solution d'acide leuconique 0,1 M est alcalinisée par une solution de Na_2CO_3 M, il se forme un abondant précipité crème [2]. Filtrer. Essorer. Laver rapidement à l'eau refroidie, puis à l'alcool et à l'éther éthyliques. Sécher pendant 24 h sous vide phosphorique. L'analyse du sel obtenu fournit des rapports C/Na variant de 3,9 à 4,9.

Si un sel de sodium correspondant à un rapport C/Na = 3,9 est dissous dans un tampon acétique pH 5,20, la solution présente deux bandes ultraviolettes ($\varepsilon = 1075$ à 275 mμ et $\varepsilon = 1150$ et 362 mμ) et deux vagues cathodiques ($E_{1/2} = -0{,}53$ et $E_{1/2} = -0{,}90$ V) de 0,2 F. La bande à 362 mμ et la vague la plus négative signifient la présence de 5 % de croconate. La bande à 275 mμ et la première vague correspondraient à 15 % de $NaOCO—CO—C(ONa)=C(OH)—CO_2Na$. Effectivement, un rapport C/Na = 3,9 s'accorde avec un mélange de 85 % de leuconate (C/Na = 5) et de 15 % d'aci-réductone (C/Na = 5/3).

2. Titrage alcalimétrique d'une solution d'acide leuconique. — 1° *Solutions diluées.* — Quand une solution d'acide leuconique 0,02 M (NaCl 0,2 M) est titrée rapidement par NaOH N/10, à l'abri de l'air, on observe une zone tamponnée correspondant à une acidité de pK 7,65 (*fig.*). A partir de pH 7,50, le pH diminue quand on attend suffisamment entre chaque addition de soude, toute mesure devenant impossible au-delà

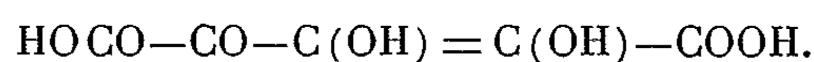
de 1 équiv OH^-; le pH est de nouveau stable au-dessus de 11, quand 3 équiv OH^- ont été introduits. Le titrage en retour (2) montre qu'il est apparu deux acidités carboxyliques, 0,5 acidité ènediolique de pK 8,6 et du carbonate (pK_1 6,4) provenant de la réaction génératrice d'acide tartrique; il est entraîné par barbotage d'azote au sein de la solution acidifiée et n'est plus visible sur un nouveau titrage alcalin (3).

2° *Solutions concentrées.* — En prenant soin de ne pas alcaliniser au-delà de pH 8,5 une solution d'acide leuconique 0,1 M, et en refroidissant à 0°C,



0,5 mmole acide leuconique dans NaCl 0,2 M;
alcalinisation par 1,5 méquiv OH^- (1) et titrages en retour [(2) et (3)].

le titrage en retour est pratiquement confondu avec le titrage aller. La précipitation intervient dès pH 6,8. S'il existe un léger décalage entre les deux courbes de titrages, il est dû à une dissolution partielle du leuconate, suivie d'une ouverture du cycle, et donc d'une acidification. Un dosage polarographique en fin de titrage en retour confirme l'apparition de 5 % d'aci-réductone :



$$HOCO-CO-C(OH)=C(OH)-COOH.$$

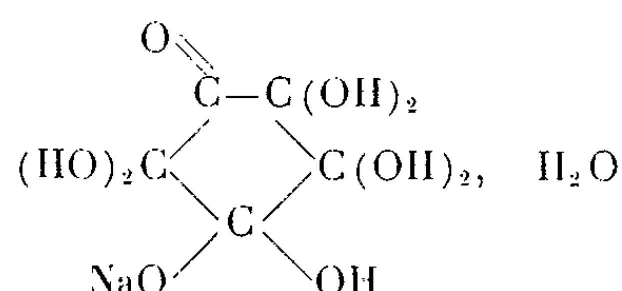
Aussi pour éviter la précipitation du dicétohydroxyglutarate de sodium au cours de la préparation du leuconate, l'alcalinisation ne doit-elle pas dépasser pH 7,20.

3. Préparation et propriétés du leuconate de sodium. — 1° *Préparation.* — 50 ml d'une solution d'acide leuconique 0,1 M, dans HCl 0,01 N,

sont additionnés, sous vive agitation, de 8 ml de solution sursaturée de Na_2HPO_4. Le pH final de la solution est de 7,0. La précipitation est immédiate. Filtrer. Laver le précipité avec 100 ml d'une solution d'acide acétique cristallisable au 1/500e, puis à l'alcool éthylique. Sécher sous vide phosphorique pendant 24 h.

2° *Analyse.* — Les valeurs obtenues s'accordent avec la formule brute $C_5H_9O_{10}Na$; calculé %, C 23,80; H 3,58; Na 9,25; trouvé %, C 23,60; H 4,08; Na 9,30.

3° *Étude infrarouge* (³). — Le spectre effectué sur le leuconate de sodium en suspension dans le nujol montre, à côté d'un important massif dû aux —OH, une bande à 1787 cm^{-1} qui pourrait appartenir à la vibration $\nu(C=O)$, d'un carbonyle, et une autre bande à 1630 cm^{-1} qui serait attribuable à de l'eau d'hydratation. On peut retenir la formule ci-dessous :



4° La nature cyclique du sel est démontrée par sa réduction en acide croconique : si le sel est dissous dans une solution de sulfate d'hydrazine 0,1 M dans H_2SO_4 N/10, et maintenu pendant 5 mn à 95°C, il apparaît la bande caractéristique de l'acide croconique : $\varepsilon = 9\,200$ à 324 mμ.

5° L'alcalinisation à pH 9,8 d'une solution aqueuse du sel de sodium est équivalente à l'alcalinisation au même pH d'une solution d'acide leuconique : on obtient 55 % de NaOCO-CO-C(ONa)=C(OH)—CO_2Na.

4. Modifications apportées a la réaction d'ouverture par chauffage à 70 et 90°C. — La présence d'une faible quantité de croconate a été observée au cours de la dissolution du leuconate de sodium en tampon acétique. L'importance de cette réaction de dismutation est augmentée par le chauffage qui intervient également en transformant l'aci-réductone suivant les deux processus déjà signalés (¹) : décarboxylation en triose-réductone en milieu acide; coupure hydrolytique en oxalate et hydroxypyruvate tricondensé en milieu alcalin.

1° pH $<$ 8,0. — L'acide croconique représente le côté réduit de la réaction de dismutation et l'aldéhyde glycolique le terme ultime des produits d'oxydation. On trouve également, comme à la température ambiante, de l'acide tartrique, dosé par mangamimétrie à partir de son sel de calcium isolé en milieu acétique. A 90°C, les bilans suivants ont été établis :

pH	4,50.	5,15.	5,30.
Croconate	12,5 %	12 %	10 %
$CH_2OH—CH=NR$	12,5	12	10
Triose-réductone	5	10	14
Acide tartrique	70	60	65

En tampon monochloracétate pH 2,80 la réaction de dismutation représente 35 % de la quantité initiale d'acide leuconique, et il n'apparaît plus de triose-réductone.

2° *Tampons carbonate.* — A pH 9,20 et à 70°C, la réaction de dismutation concerne 20 % de l'acide leuconique. Le reste est constitué d'aci-réductone en C 5 (35 %) et d'hydroxypyruvate, dont 25 % seulement sont visibles au polarographe; 20 % d'hydroxypyruvate sont décarboxylés en tétrose et sont dosés avec l'aldéhyde glycolique; la quantité d'oxalate apparue confirme la scission de 45 % d'aci-réductone en C 5.

pH	9,20.	10,12.
Croconate	10 %	5 %
—CHOH—CH=NR	20	10
Aci-réductone en C 5	35	45
Hydroxypyruvate	25	30
Oxalate	45	40

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) M. Fleury et P. Souchay, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 211.

(2) B. Homolka, *Ber.*, 55, 1922, p. 1310.

(3) Le spectre infrarouge a été effectué dans le laboratoire du Professeur M. L. Josien.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Généralisation d'une méthode complexométrique de dosage de certains métaux en présence de leurs produits de corrosion.* Note (*) de MM. **Jacques Ferran** et **Pierre Belin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les conditions d'utilisation des méthodes complexométriques pour le dosage de Mg^{2+}, Zn^{2+} en milieu chromique dépendent de la valeur du pH où la formation des complexes chélatés est optimale.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit une méthode de dosage, par complexométrie du magnésium en présence de son oxyde : les deux constituants du mélange sont séparés après attaque par une solution 0,5 M d'acide chromique, opération qui laisse le métal inaltéré, et dosés ensuite par une solution titrée d'acide éthylène diamine tétracétique (E. D. T. A.). Nous avons établi en effet, qu'en opérant à pH 10, il était possible de doser l'ion Mg^{2+} en milieu chromique en utilisant la technique générale en présence de noir ériochrome T, le point d'équivalence étant atteint lorsque la solution vire de l'orangé au vert, ce qui permet ainsi la détermination de la masse de MgO du mélange. Le dosage par l'E. D. T. A. du résidu métallique ne pose évidemment aucun problème.

Les possibilités d'extension de cette méthode à l'analyse quantitative de mélanges de magnésium et de ses composés autres que son oxyde dépendent essentiellement des conditions d'attaque de ces derniers par l'acide chromique en solution 0,5 M. Dans cette étude, il s'est révélé que parmi les produits qui se forment lors de la corrosion du magnésium, c'est avec l'hydroxyde que le réactif chromique réagit le plus difficilement, puisqu'il faut opérer à chaud, ce qui ne s'avère pas nécessaire lorsqu'on traite le nitrure ou le carbonate de magnésium. L'application de la méthode à la détermination de la composition d'échantillons métalliques après corrosion a conduit à des résultats intéressants [2].

Mais, les solutions d'acide chromique permettent d'autres séparations métal-oxyde — et même, d'une manière générale, séparations métal-produit de corrosion — puisque, outre le magnésium, le fer, l'aluminium, le zinc ne sont pas attaqués par ce réactif. Là encore, le dosage du résidu métallique après séparation s'effectue toujours sans difficulté. Toutefois, la détermination directe en milieu chromique de la masse de métal corrodé ne se présentera dans des conditions aussi favorables que celles rencontrées dans le cas du magnésium que si le pH optimal de formation du complexe chélaté est tel que toute réaction entre l'E. D. T. A. et le réactif chromique ne puisse s'établir.

Aussi, avons-nous étudié particulièrement les problèmes posés par la détermination du zinc en solution chromique puisque le dosage complexométrique de cet élément peut être réalisé, soit à pH 10, soit à pH 4,5.

A pH 10, il faut opérer en présence de noir ériochrome T selon une technique expérimentale identique à celle mise au point pour le magnésium. A pH 4,5, le dosage est effectué en présence de dithizone, mais dans ces conditions, une solution d'acide chromique 0,5 M n'est plus sans action sur une solution 0,1 M d'E. D. T. A. (2). Or, une fois la séparation métal-produit de corrosion réalisée, il est possible d'éliminer les ions oxydants du Cr (VI). La méthode la plus efficace consiste à en précipiter la majeure partie par addition d'une solution de Pb^{2+}, et après filtration du chromate de plomb formé, à réduire les ions du Cr (VI) restants à l'état de Cr^{3+}. Dans ces conditions, la formation du complexe Cr (III)-E. D. T. A. est en effet trop lente à la température ordinaire pour fausser le dosage du zinc, et la faible coloration due aux traces de Cr^{3+} ne gêne pas l'observation du virage.

La technique expérimentale est alors la suivante : la solution chromique résultant de l'attaque de l'échantillon par v ml de l'acide 0,5 M est amenée à dilution convenable pour que chaque prise d'essai renferme moins de 10^{-3} ion-g. Zn^{2+}. On ajoute v' ml d'une solution 0,5 M d'acétate de plomb, v' étant légèrement inférieur à v. Après filtration et lavage à l'eau bouillante, le filtrat est traité par 5 ml de bisulfite de sodium. Une ébullition de 10 mn est suffisante pour réduire les ions du Cr (VI) et provoquer l'élimination de l'excès de dioxyde de soufre formé. Après concentration de la solution à 50 ml, et refroidissement, on procède au dosage par une solution 0,1 M d'E. D. T. A., après addition d'éthanol, de tampon acétique et de dithizone.

TABLEAU I.

Zn O % du mélange initial.	Zn O % trouvé à pH 10.	Zn O % trouvé à pH 4,5.
81,3	81,4	81,2
71,4	71,2	71,2
64,3	64,1	64,3
57,2	57,2	57,0
42,8	42,8	42,8
35,7	35,9	35,7
28,6	28,7	28,6
21,4	21,3	21,3

Les résultats obtenus à pH 4,5 en suivant ce mode opératoire sont tout à fait comparables à ceux qui ont été trouvés en réalisant le dosage à pH 10

— en partant toujours d'échantillons constitués par des mélanges de zinc et d'oxyde de zinc de compositions connues — comme l'indique le tableau I.

Nous nous proposons d'ailleurs d'étendre encore le champ d'application des méthodes complexométriques à d'autres types de dosages intervenant dans des milieux oxydants.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) J. Ferran et P. Belin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2645.

(2) J. Ferran, *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1965.

(*Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Collège Scientifique Universitaire, Parc de Grandmont, Tours, Indre-et-Loire.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques composés d'addition* 1-1 *du bromure d'aluminium et du triéthylaluminium avec des sulfures et des phosphines aliphatiques.* Note (*) de M. **Philippe de Loth**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le cadre d'une étude magnétooptique systématique des composés de coordination de l'aluminium [([1]) à ([4])], nous avons été amenés à préparer les combinaisons du bromure d'aluminium avec les sulfures de méthyle, d'éthyle et de propyle et la tributylphosphine ainsi que celles du triéthylaluminium avec les sulfures de méthyle, d'éthyle et de butyle et les tripropyl- et tributylphosphines.

Il n'a pas encore été, à notre connaissance, fait mention dans la littérature de ces combinaisons.

Afin de diminuer le plus possible les causes de détérioration par hydrolyse du bromure d'aluminium ou du triéthylaluminium, nous les avons distillés sous vide juste avant la préparation et mis immédiatement en solution dans un solvant convenable. Ce dernier fut le sulfure de carbone pour les composés du type $Br_3Al.SR_2$, le benzène pour le composé $Br_3Al.P(C_4H_9)_3$, l'hexane enfin pour les composés des types $(C_2H_5)_3AlSR_2$ et $(C_2H_5)_3Al.PR_3$.

L'appareillage mis en œuvre pour les préparations était entièrement rodé et nous avons opéré sous courant d'azote sec. Les sulfures ou les phosphines ont été ajoutés aux solutions de $AlBr_3$ ou de $Al(C_2H_5)_3$ en quantité légèrement supérieure aux proportions correspondant au composé d'addition 1-1. Nous avons remarqué, enfin, qu'il n'était pas nécessaire de refroidir le milieu réactionnel, à condition d'opérer lentement.

Après évaporation de l'excès du solvant, toutes ces combinaisons, qui sont des liquides à la température ordinaire, ont pu être distillées sous une pression de l'ordre de 0,05 mm de mercure, à l'exception du composé $Br_3Al.P(C_4H_9)_3$ qui se présente sous forme de cristaux incolores et que nous avons purifié par cristallisation fractionnée dans le benzène.

Les liquides, qui ont la transparence de l'eau, et le solide ainsi obtenus sont très sensibles à l'hydrolyse, mais se conservent bien en tube scellé. L'odeur caractéristique des sulfures est modifiée dans les combinaisons qui les renferment, tandis que la réactivité de $(C_2H_5)_3Al$, quand il est combiné à ces mêmes sulfures ou aux phosphines, se trouve très atténuée (en particulier, ces dérivés ne sont plus spontanément inflammables à l'air).

Parmi les composés du bromure d'aluminium, $Br_3Al.S(CH_3)_2$ et $Br_3Al.S(C_2H_5)_2$ cristallisent quand on les refroidit dans le mélange neige carbonique-alcool, alors que $Br_3Al.S(C_3H_7)_2$ devient visqueux dans les mêmes conditions. Les cristaux de $Br_3Al.P(C_4H_9)_3$ sont insolubles dans le tétrachlorure de carbone, l'hexane et le cyclohexane et réagissent avec le sulfure de carbone et l'acétone.

En ce qui concerne les dérivés du triéthylaluminium, les composés du type $(C_2H_5)_3Al.SR_2$ ne cristallisent pas, même aux alentours de —80°C; seuls les liquides $(C_2H_5)_3Al.PR_3$ donnent des cristaux dans les mêmes conditions [avec quelques difficultés cependant pour le composé $(C_2H_5)_3Al.P(C_3H_7)_3$].

Nous avons déterminé pour chacun des produits que nous avons préparés la teneur en aluminium, après hydrolyse acide à chaud, par pesée de l'oxinate précipité à pH 4 en milieu tamponné; dans les combinaisons du bromure d'aluminium, nous avons dosé, en outre, l'halogène par pesée de son sel d'argent.

Les résultats de ces analyses figurent dans le tableau I à côté des pourcentages calculés pour un composé d'addition du type 1-1 : on voit que l'accord semble, en général, satisfaisant.

TABLEAU I.

Composé.	Analyses. Trouvé %.	Calculé %.	É (°C/0,05 mm).	d'_4.
$Br_3Al.S(CH_3)_2$	Br : 71,68	72,90	100	2,0667(25)
	Al : 8,10	8,20	–	–
$Br_3Al.S(C_2H_5)_2$	Br : 67,14	67,17	115	1,8660(25)
	Al : 7,52	7,55	–	–
$Br_3Al.S(C_3H_7)_2$	Br : 61,20	62,27	125	1,7058(21)
	Al : 7,03	7,00	–	–
$Br_3Al.P(C_4H_9)_3$ (*)	Br : 50,68	51,11	–	–
	Al : 5,88	5,75	–	–
$(C_2H_5)_3Al.S(CH_3)_2$	Al : 14,74	15,29	60	0,8428(20)
$(C_2H_5)_3Al.S(C_2H_5)_2$	Al : 13,26	13,19	75	0,8486(20)
$(C_2H_5)_3Al.S(C_4H_9)_2$	Al : 10,49	10,35	90	0,8467(20)
$(C_2H_5)_3Al.P(C_3H_7)_3$	Al : 9,95	9,82	104	0,8452(20)
$(C_2H_5)_3Al.P(C_4H_9)_3$	Al : 8,50	8,52	120	0,8415(20)

(*) F (°C) : 170 ± 2.

On trouvera également dans ce tableau les quelques constantes physiques que nous avons pu déterminer (les points d'ébullition n'ont pu être fixés qu'à ± 2°C près, compte tenu de la pression particulièrement basse à laquelle nous avons opéré).

Pour au moins un composé de chaque type nous avons, en outre, fait des mesures de conductibilité, directement dans le cas des liquides et en solution dans le benzène dans le cas de $Br_3Al.P(C_4H_9)_3$ ainsi que des déterminations de poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène. Il s'est avéré cependant impossible d'estimer le poids moléculaire du composé $Br_3Al.S(C_2H_5)_2$ car celui-ci réagit à la longue avec le benzène pour laisser déposer au bout d'une nuit un solide blanc que nous n'avons pas identifié.

TABLEAU II.

Composé.	p (*).	Δt (**).	P. M. trouvé.	P. M. calculé.	ρ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$). Liquides purs.	ρ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$). Solutions.
$Br_3Al.S(C_2H_5)_2$	-	-	-	-	$1,8.10^{-4}$	-
$Br_3Al.P(C_4H_9)_3$	2,93	0,23	653	469,0	-	-
	5,42	0,40	695	-	-	-
	7,88	0,60	673	-	-	-
	9,04	0,65	713	-	-	-
	9,90	0,62	910	-	-	-
	5,42	-	-	-	-	$0,7.10^{-6}$
	6,33	-	-	-	-	1,1 »
	7,60	-	-	-	-	2,1 »
	9,50	-	-	-	-	4,3 »
	12,66	-	-	-	-	11,0 »
	13,07	-	-	-	-	14,0 »
$(C_2H_5)_3Al.S(C_2H_5)_2$ ...	-	-	-	-	$5,0.10^{-6}$	-
	4,57	1,20	195	204,3	-	-
	4,92	1,32	191	-	-	-
	8,49	2,08	209	-	-	-
	10,72	2,49	219	-	-	-
$(C_2H_5)_3Al.P(C_4H_9)_3$ ...	-	-	-	-	$7,4.10^{-6}$	-
	2,81	0,50	289	316,4	-	-
	6,07	1,00	311	-	-	-
	7,50	1,20	320	-	-	-

(*) Concentration des solutions benzéniques en grammes pour 100 ml.
(**) Abaissement du point de congélation, en degrés centigrades.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau II et attirent les remarques suivantes :

— Alors que les composés des types $(C_2H_5)_3Al.SR_2$ et $(C_2H_5)_3Al.PR_3$ sont monomères en solution benzénique, le composé $Br_3Al.P(C_4H_9)_3$ montre, dans les mêmes conditions, les signes d'une association certaine, son poids moléculaire étant trop fort déjà de 40 % en solution à 3 %.

— La conductibilité des combinaisons liquides étudiées reste faible, de l'ordre de $10^{-5}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$, et les solutions benzéniques de $Br_3Al.P(C_4H_9)_3$ ne sont qu'à peine plus conductrices que le solvant, ce qui montre qu'aucune de ces combinaisons ne manifeste une ionisation appréciable.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) F. GALLAIS et PH. DE LOTH, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2755.
(2) F. GALLAIS et PH. DE LOTH, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2944.
(3) F. GALLAIS et PH. DE LOTH, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3369.
(4) F. GALLAIS et PH. DE LOTH, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 785.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Relation entre les paramètres cristallins et les distances métal-oxygène dans les oxydes mixtes à structure perovskite. Détermination de quelques distances anion-cation pour la coordinence* 12. Note (*) de M. **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le paramètre cristallin d'un oxyde mixte à structure perovskite peut se calculer à partir des distances oxygène-cation.

Le but de cette Note est de proposer une relation simple entre le paramètre cristallin des oxydes mixtes du type perovskite et les distances métal-oxygène des cations en coordinence 6 et 12.

La maille conventionnelle que nous considérerons, contient une seule molécule ABO_3 par maille; le paramètre a relatif à cette maille se déduit, lorsque la maille n'est pas rigoureusement cubique, par la relation $a = (V/n)^{1/3}$, formule dans laquelle V représente le volume d'une maille contenant n groupes ABO_3. Nous utiliserons les symboles suivants :

$(A^{n+}\text{-}O)_6 = \alpha$, distance caractéristique oxygène-cation du cation en coordinence 6;

$(B^{m+}\text{-}O)_{12} = \beta$, distance caractéristique oxygène-cation du cation en coordinence 12.

Le paramètre a et les grandeurs α et β sont exprimés en angströms. Nous considérerons que α et β sont des constantes qui ne dépendent que du cation considéré, c'est-à-dire de sa nature et de son degré d'oxydation.

Pour un oxyde mixte ABO_3 de paramètre a, les distances oxygène-cation sont respectivement $(a/2)$ et $(a\sqrt{2}/2)$ pour les ions en coordinence 6 et 12, nous poserons

$$\alpha = \frac{a}{2} + k_1; \qquad \beta = \frac{a\sqrt{2}}{2} + k_2,$$

k_1 et k_2 représentant les écarts entre la valeur déduite du paramètre et la valeur caractéristique du cation considéré.

L'examen de nombreux résultats cristallographiques nous a amené à penser qu'il y avait compensation entre les écarts observés entre les distances caractéristiques et les distances calculées, à partir du paramètre de la maille, et qu'en première approximation $k_1 + k_2 = 0$. Cette hypothèse conduit à la relation suivante :

$$\boxed{a\left[\frac{\sqrt{2}+1}{2}\right] = \alpha + \beta = 1{,}207\,a = 1{,}207\left|\frac{V}{n}\right|^{\frac{1}{3}}.}$$

Nous appliquerons cette relation à certains oxydes mixtes, contenant Ti et Sn en prenant comme base de calcul, les valeurs suivantes déduites de l'étude des spinelles (1), à savoir

$$(Ti^{+4}\text{-}O)_6 = 1,94_4\,\text{Å} \quad \text{et} \quad (Sn^{+4}\text{-}O)_6 = 2,08_6\,\text{Å}.$$

Comme l'indique le tableau I : l'étude des composés du strontium donne une distance $(Sr^{+2}\text{-}O)_{12} = 2,775$. Cette valeur nous permet de calculer la caractéristique de $(Zr^{+4}\text{-}O)_6$ que nous trouvons égale à $2,17_4$ Å. Grâce aux valeurs obtenues pour le titane, l'étain et le zirconium, nous pouvons alors calculer la valeur $(Ba^{+2}\text{-}O)_{12}$ dans les trois oxydes mixtes $BaTiO_3$, $BaSnO_3$, $BaZrO_3$. Ces valeurs s'accordent bien sur $2,88_6$ Å à 3.10^{-3} près. Les valeurs obtenues sont donc cohérentes et conduisent à la conclusion que le cation en coordinence 12 est caractérisé par une distance constante à l'oxygène, indépendante de la nature du cation en coordinence 6. C'est pourquoi nous admettrons en première approximation, que la relation

$$\alpha + \beta = 1,207\,a$$

est bien vérifiée.

TABLEAU I.

Composés.		Distance.
(2)	$SrTiO_3$	} $\rightarrow 2,77_5\,\text{Å} = (Sr^{+2}\text{-}O)_{12}$
(2)	$SrSnO_3$	}
(2)	$SrZnO_3$	$\rightarrow 2,17_4\,\text{Å} = (Zr^{+4}\text{-}O)_6$
(2)	$BaTiO_3$	$\nearrow 2,88_6$ Å
(2)	$BaSnO_3$	$[Ba^{+2}\text{-}O]_{12} \rightarrow 2,88_3\,\text{Å} \rightarrow 2,88_6$ Å
(2)	$BaZrO_3$	$\searrow 2,88_6$ Å

Nous avons effectué des calculs analogues sur des oxydes mixtes perovskites et obtenu les valeurs suivantes pour les distances oxygène-cation :

TABLEAU II.

Coordinence 12.				Coordinence 6.			
Ca^{+2} :	$2,66_9$	La^{+3} :	$2,70_9$	Sc^{+3} :	$2,17_2$	Hf^{+4} :	$2,12_8$
Sr^{+2} :	$2,77_5$	Nd^{+3} :	$2,66_5$	In^{+3} :	$2,24_5$	Ce^{+4} :	$2,40_5$
Pb^{+2} :	$2,83_0$	Sm^{+3} :	$2,64_8$	Y^{+3} :	$2,38_2$	U^{+4} :	$2,41_5$
Ba^{+2} :	$2,88_6$	Gd^{+3} :	$2,63_0$	Tl^{+3} :	$2,37_4$	Pb^{+4} :	$2,26_9$

Certaines de ces valeurs subiront probablement de légères modifications, du fait que nous n'avons pas toujours relevé un nombre de résultats suffisant dans la bibliographie, mais ces retouches seront certainement très faibles de l'ordre de 2.10^{-2} Å.

Ces nombres permettent de calculer maintenant *a priori* le paramètre d'une perovskite. Nous donnons dans le tableau III quelques exemples de ce calcul et en particulier ceux qui correspondent à la présence du tantale à l'état d'oxydation^{+5} : nous avons pris pour la distance $(Ta^{+5}\text{-}O)_6$, celle qui est déduite de l'étude du composé $[Li_2Ta_{0,5}Fe_{0,5}]O_3$ (2).

On constate que dans les cas les mieux étudiés, les écarts entre les valeurs calculées et la valeur expérimentale sont inférieurs à 10^{-2} Å. Ces écarts sont tout à fait admissibles si l'on considère que l'erreur possible est de 10^{-2} Å sur α et β, ce qui, dans les cas les plus défavorables peut introduire une incertitude de 16.10^{-2} Å sur le paramètre calculé.

TABLEAU III.

	Composé.	Paramètre calculé.	Paramètre observé (2).	Différence calc.-obs.
(2)	$Sr(Ta_{2/3}Mg_{1/3})O_3$	3,994	4,000	-6.10^{-3}
(2)	$Ba(TaSc)_{0,5}O_3$	4,126	4,12	$+6.10^{-3}$
(2)	$La(Ti_{0,5}Mg_{0,5})O_3$	3,926	3,932	-6.10^{-3}
(2)	$Ba(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	4,091	4,086	$+5.10^{-3}$

En conclusion, nous avons montré qu'on pouvait caractériser le cation en coordinence 12 par une valeur constante : ce résultat est fondamental, car il introduit une méthode rationnelle pour l'estimation du facteur de tolérance de Goldschmidt. Nous développerons ce point de vue dans une prochaine publication.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) P. POIX, *Colloque International du C. N. R. S.*, 24-27 septembre 1964, Bordeaux, *Bull. Soc. Chim.*, 1965, p. 1085-1087.

(2) R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, 2, 2e édition, 1963.

(*Laboratoire de Chimie minérale, 2e cycle*, Bât. 465, *Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution en solution des carbonates complexes de terres rares.* Note (*) de Mlle **Francine Fromage** et M. **Roland Gobron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré à l'aide de mesures cryoscopiques que les carbonates complexes des éléments des terres rares répondent en solution à la formule générale $[M(CO_3)_4]^{5-}$.

La solubilité des nitrates de terres rares $M(NO_3)_3$ dans des solutions de carbonate de potassium diminue du scandium au lanthane et augmente progressivement du lanthane au lutétium. Nous avons déterminé cette solubilité à 20°C dans les conditions dans lesquelles sont effectuées les mesures cryoscopiques, c'est-à-dire dans le mélange tampon $KHCO_3$, 0,2 M + K_2CO_3, 0,2 M. Nous avons opéré par approximations successives afin de nous placer exactement à la limite de solubilité du solide en équilibre avec la solution. La présence d'un excès du composé solide, dont l'analyse pondérale et thermogravimétrique conduit à la formule $K[M(CO_3)_2]$, $x H_2O$, entraînerait une diminution de la concentration en carbonate de la solution, ce qui fausserait les valeurs des solubilités mesurées.

Le dosage des éléments des terres rares en solution est effectué par complexométrie avec l'E. D. T. A. 10^{-2}M en milieu tampon acétique à pH 5-6 et en présence de xylénolorange comme indicateur de fin de réaction ([1]). Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

M^{3+}.	Solubilité (ion g/l.10^4).	M^{3+}.	Solubilité (ion g/l.10^4).
Sc^{3+}	1000	Gd^{3+}	38
Y^{3+}	150	Tb^{3+}	60
La^{3+}	1,1	Dy^{3+}	102
Pr^{3+}	1,3	Ho^{3+}	175
Nd^{3+}	2,2	Er^{3+}	225
Sm^{3+}	7,5	Tm^{3+}	245
Eu^{3+}	32	Yb^{3+}	275
		Lu^{3+}	315

La solubilité du scandium dans le mélange ($HCO_3^- + CO_3^=$) est nettement supérieure à celle des autres éléments; quant à celle de l'yttrium, elle est très proche de celle de l'holmium, comme la plupart des autres propriétés physiques de cet élément.

La sensibilité des mesures cryoscopiques n'est plus suffisante pour apprécier les abaissements de température lorsque la solubilité devient

inférieure à celle du gadolinium ($3,8.10^{-3}$ ion g/l). Les carbonates complexes de La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+} et Eu^{3+}, ne peuvent donc pas être étudiés par cette méthode, car l'apparition d'un précipité entraîne une variation du nombre de particules en solution qui perturbe les mesures des abaissements cryoscopiques.

Nous avons opéré sur les mélanges suivants : 20 ml $KHCO_3$, 1 M + 10 ml KOH, 1 M + x ml $M(NO_3)_3$, 1 M, le tout étant ramené à 50 ml et l'abaissement cryoscopique Δt mesuré en présence de 10 g KNO_3 cristallisé. Lorsque le pH varie au cours du titrage, les valeurs de Δt_0 sont corrigées comme dans les cas précédents [(2) à (4)]. (Δt_0 extrapolé à l'origine sur les courbes $\Delta t = f(x \text{ ml } M(NO_3)_3)$, est égal à 0,80°C.)

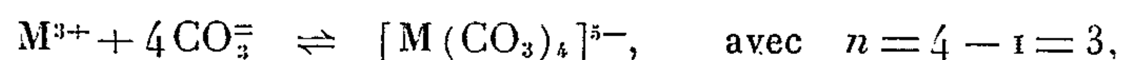
$$K_0 = \frac{\Delta t_0}{C} = \frac{0,80}{0,04} = 20,0 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta t_0 - \Delta t}{c} = K_0 n.$$

La détermination expérimentale de $(\Delta t_0 - \Delta t)/c$ permet de déduire n qui représente la variation du nombre de particules lors de la formation du complexe (tableau II).

TABLEAU II.

M^{3+}.	x ml $M(NO_3)_3$, 1 M.	C ions-g M^{3+} pour 100 g de solvant.	Δt moyen (°C).	pH.	Δt_0 corrigé.	$\frac{\Delta t_0 - \Delta t}{C}$.
	0	0	Extrapolé 0,80	9,80	0,80	–
Gd^{3+}	0,125	$0,25.10^{-3}$	$0,78_5$	9,75	0,80	60
	0,250	0,50 »	$0,77_2$	9,73	0,80	Précipité
Tb^{3+}	0,250	0,50 »	$0,77_1$	9,74	0,80	58
	0,375	0,75 »	$0,75_5$	9,72	0,80	60
	0,500	1,00 »	$0,73_8$	9,68	$0,79_5$	Précipité
Dy^{3+}	0,250	0,50 »	$0,77_1$	9,75	0,80	58
	0,375	0,75 »	$0,77_5$	9,73	0,80	60
	0,500	1,00 »	$0,73_8$	9,73	0,80	62
	0,750	1,50 »	$0,75_7$	9,70	$0,79_5$	Précipité
Y^{3+}	0,250	0,50 »	$0,76_8$	9,73	0,80	64
	0,500	1,00 »	$0,73_9$	9,72	0,80	61
	0,750	1,50 »	0,68	9,47	$0,77_5$	63
	1,000	2,00 »	0,65	9,40	0,77	Précipité
Ho^{3+}	0,250	0,50 »	$0,77_3$	9,74	0,80	54
	0,500	1,00 »	$0,73_5$	9,71	$0,79_5$	60
	0,750	1,50 »	0,70	9,70	$0,79_5$	60
	1,000	1,00 »	$0,66_2$	9,64	0,79	Précipité
Lu^{3+}	0,250	0,50 »	0,77	9,76	0,80	60
	0,500	1,00 »	$0,73_8$	9,75	0,80	62
	0,750	1,50 »	$0,70_5$	9,67	$0,79_5$	60
	1,000	2,00 »	$0,66_5$	9,58	$0,78_5$	60
	1,250	2,50 »	$0,63_6$	9,57	$0,78_5$	60
	1,500	3,00 »	$0,60_6$	9,55	0,78	58
	1,750	3,50 »	$0,58_6$	9,44	$0,77_5$	Précipité

Les résultats expérimentaux appliqués à l'équation précédente donnent systématiquement $n \# 3$. L'équation générale de formation des complexes s'écrit donc



$$M^{3+} + 4\,CO_3^{=} \rightleftharpoons [M(CO_3)_4]^{5-}, \qquad \text{avec} \quad n = 4 - 1 = 3,$$

conformément aux résultats que nous avons déjà obtenus pour les autres éléments des terres rares : Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+} (2) et Sc^{3+} (3) par la même méthode et à ceux d'autres auteurs par des méthodes différentes [(5), (6), (7)].

(*) Séance du 22 novembre 1965.

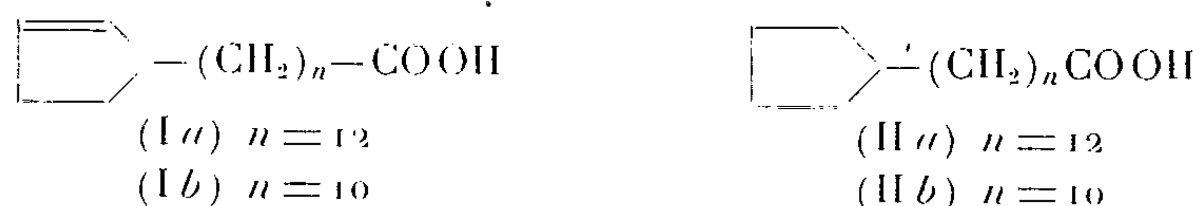
(1) J. Korbl et R. Pribil, 45, 1956, p. 102; 46, 1957, p. 28.
(2) F. Fromage et J. Faucherre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 572.
(3) F. Fromage et J. Faucherre, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4043.
(4) J. Faucherre et F. Fromage, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6, 1964, p. 1244.
(5) N. S. Poluektov et L. I. Kononenko, *Zh. neorg. Khim. S. S. S. R.*, 8, 1961, p. 832.
(6) J. S. Scherry et J. A. Marinsky, *Inorg. Chim.*, 2, n° 5, 1963, p. 957.
(7) R. D. Fridman et N. V. Dolgashova, *Zh. neorg. Khim. S. S. S. R.*, 9, 1964, p. 623.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences, 3, *rue Vauthier-le-Noir, Reims, Marne.*)

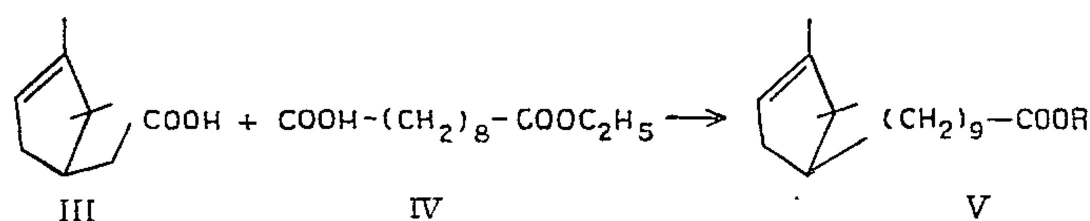
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un analogue de l'acide dihydrochaulmoogrique.* Note (*) de M. **Raymond Dulou**, Mme **Yvonne Chrétien-Bessière**, MM. **Henri Desalbres** et **Jean-Pierre Montheard**, présentée par M. Paul Pascal.

On effectue une réaction de Kharasch entre l'aldéhyde campholanique et l'undécèn-10 oate de méthyle. Après réduction du céto-ester selon Huang-Minlon, on obtient un acide (XI), analogue à l'acide dihydrochaulmoogrique (II *a*).

De l'huile de chaulmoogra, on extrait les acides chaulmoogrique (I *a*) et hydnocarpique (I *b*). Ces acides ou leurs produits d'hydrogénation : acides dihydrochaulmoogrique (II *a*) et dihydrohydnocarpique (II *b*) sont utilisés depuis fort longtemps dans le traitement de la lèpre et ont été plusieurs fois synthétisés [(1) à (4)].



Un acide analogue fut préparé à partir de l'acide α-campholénique (III) : par électrolyse, suivant Kolbe, d'un mélange d'acide (III) et de monoester de l'acide sébacique (IV), on a isolé avec un mauvais rendement l'acide (V) de faible activité antilépreuse (5).

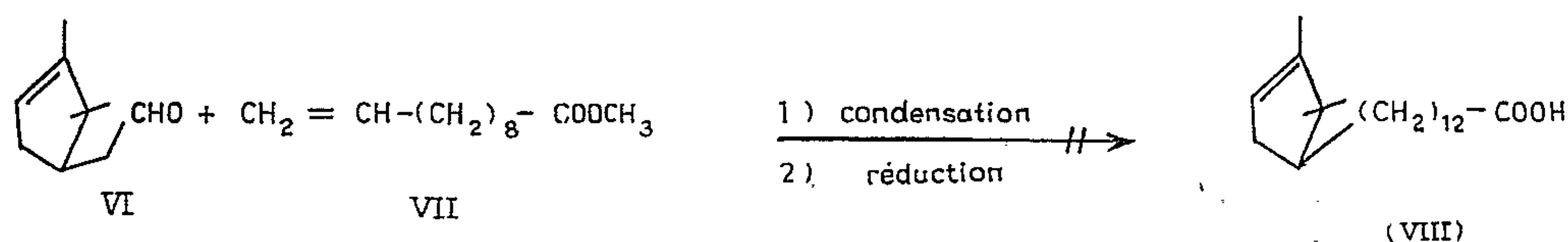


Nous nous sommes proposé de préparer un analogue de l'acide chaulmoogrique (I *a*) : par l'addition radicalaire de l'aldéhyde α-campholénique (VI) (produit d'isomérisation de l'oxyde d'α-pinène) sur l'undécèn-10 oate de méthyle, puis réduction selon Huang Minlon, nous aurions obtenu l'acide (triméthyl-2.2.3 cyclopentène-3)-13 tridécanoïque (VIII) de même chaîne latérale que (I *a*). Mais l'addition radicalaire de l'aldéhyde (VI) sur l'ester (VII) n'est pas possible : en présence des radicaux libres fournis par la décomposition des peroxydes organiques (peroxyde de benzoyle par exemple), l'aldéhyde campholénique subit une cyclisation intramoléculaire avec formation de camphre (6).

Ce type de cyclisation s'applique d'ailleurs à d'autres aldéhydes éthyléniques (7).

En présence de lumière ultraviolette, l'aldéhyde (VI) est transformé en un mélange complexe d'alcools, ce qui interdit toute addition radicalaire normale.

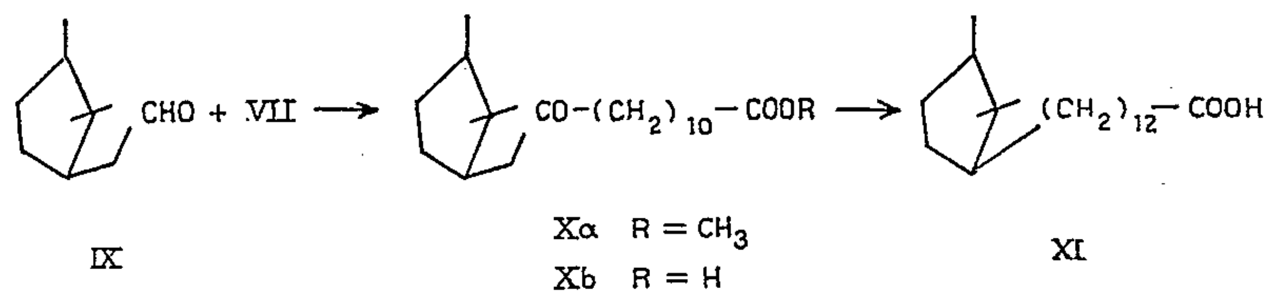
La réaction de condensation entre l'aldéhyde (VI) et le magnésien du bromo-11 undécanol pyrannylé donne un mélange du produit normal d'addition et du produit de doublement du magnésien, difficiles à séparer



Pour éviter les phénomènes de cyclisation interne, nous avons utilisé l'aldéhyde campholanique (IX). Cet aldéhyde est obtenu par hydrogénation de l'acétal de l'aldéhyde campholénique puis désacétalisation. Nous n'avons pas prouvé avec certitude la stéréochimie de l'aldéhyde obtenu. Cependant nous pensons que la chaîne de l'acétal provoque un empêchement stérique suffisamment grand pour que l'hydrogène soit fixé du côté opposé à la chaîne, le méthyle et la chaîne viendraient donc en position *cis*. Treibs [8] a hydrogéné l'aldéhyde campholénique en alcool saturé, mais ne signale pas la stéréochimie.

D'ailleurs, dans le cas de l'hydroboration, la fixation du réactif se fait aussi en position *trans* par rapport à la chaîne de l'acétal de l'aldéhyde campholénique [9].

Nous avons effectué la condensation radicalaire de l'aldéhyde (IX) sur l'ester (VII) [10], et après une réduction selon Huang Minlon, nous avons obtenu l'acide (triméthyl-2.2.3 cyclopentane)-13 tridécanoïque (XI).



Partie expérimentale. — Par hydrogénation de l'acétal de l'aldéhyde (VI) en présence de platine d'Adams, puis traitement acide, on obtient l'aldéhyde campholanique (IX). $É_{0,1}$ 43-45°; $(\alpha)_j$ (5 % dans l'alcool) : 18°,96.

Infrarouge : 1720 cm^{-1}, carbonyle; 2 710 cm^{-1}, CH de la fonction aldéhyde. R. M. N. : 0,52 et 0,85 . 10^{-6}, méthyles.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 107-108°.

Semicarbazone, F 147°.

A un mélange de 0,13 mole (20 g) d'aldéhyde campholanique (IX) et 0,035 mole (7 g) d'undécèn-10 oate de méthyle (VII), on ajoute par petites portions à intervalles réguliers, en 48 h, un mélange de 0,042 mole (6 g) d'aldéhyde (IX) et 0,028 mole de peroxyde d'acétyle en solution dans le phtalate de méthyle (solution commerciale). Après distillation sous pression réduite de l'aldéhyde restant (14 g environ) et du phtalate de méthyle,

on obtient le céto-ester (X *a*) (7,5 g). Rdt 58 % par rapport à l'ester. $(\alpha)_j$ (5 % dans l'alcool) : 14°, 64. Infrarouge : 1710 cm^{-1}, carbonyle de la fonction cétone 1735 cm^{-1}, carbonyle de la fonction ester. R. M. N. : 0,5; et $0{,}82.10^{-6}$, méthyles. Analyse : $C_{22}H_{40}O_3$ 352,53; calculé %, C 74,95; H 11,44; trouvé %, C 74,80; H 11,70.

Le céto-ester (X *a*) est saponifié en céto-acide (X *b*), F 33°. Infrarouge : 1700 cm^{-1}, cétone; 1720 cm^{-1}, acide.

Sel de S-benzylthiouronium, F 121°.

La réduction du céto-ester (X *a*) par la méthode de Huang-Minlon conduit à l'acide (XI). Rdt 55 %, F 33°. $(\alpha)_j$ (5 % dans l'alcool) : 19°,21. Infrarouge, 1725 cm^{-1}, carboxyle. R. M. N. : 0,5 et $0{,}82.10^{-6}$, méthyles. Analyse : $C_{21}H_{40}O_2$ 324,53; calculé %, C 77,92; H 12,42; trouvé %, C 77,77; H 12,35.

Sel de benzylthiouronium, F 140°. Analyse : $C_{29}H_{50}O_2N_2S$; calculé %, C 70,98; H 10,27; N 5,71; trouvé %, C 71,00; H 10,29; N 5,67.

En deux étapes, condensation radicalaire et réduction selon Huang Minlon, nous avons préparé un analogue triméthylé de l'acide dihydrochaulmoogrique.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) R. Noller et R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1926, p. 1080.

(2) N. P. Buu Hoï et P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 9, 1942, p. 107.

(3) N. P. Buu Hoï, M. Sy et N. Dat Xuong, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 785.

(4) E. Buchta et F. Fuchs, *Liebig's Annalen*, 655, 1962, p. 81.

(5) T. Moroe et M. Sugarawa, *J. Pharm. Soc. Japan*, 72, 1952, p. 313.

(6) R. Dulou, Y. Chrétien-Bessière et H. Desalbres, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 603.

(7) J. P. Monthéard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 577.

(8) W. Treibs, M. Mühlstadt, R. Megges et T. Klotz Herdmann, *Liebig's Annalen*, 634, 1960, p. 118.

(9) Sous presse.

(10) M. S. Kharasch, W. H. Urry et B. M. Kuderna, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 248.

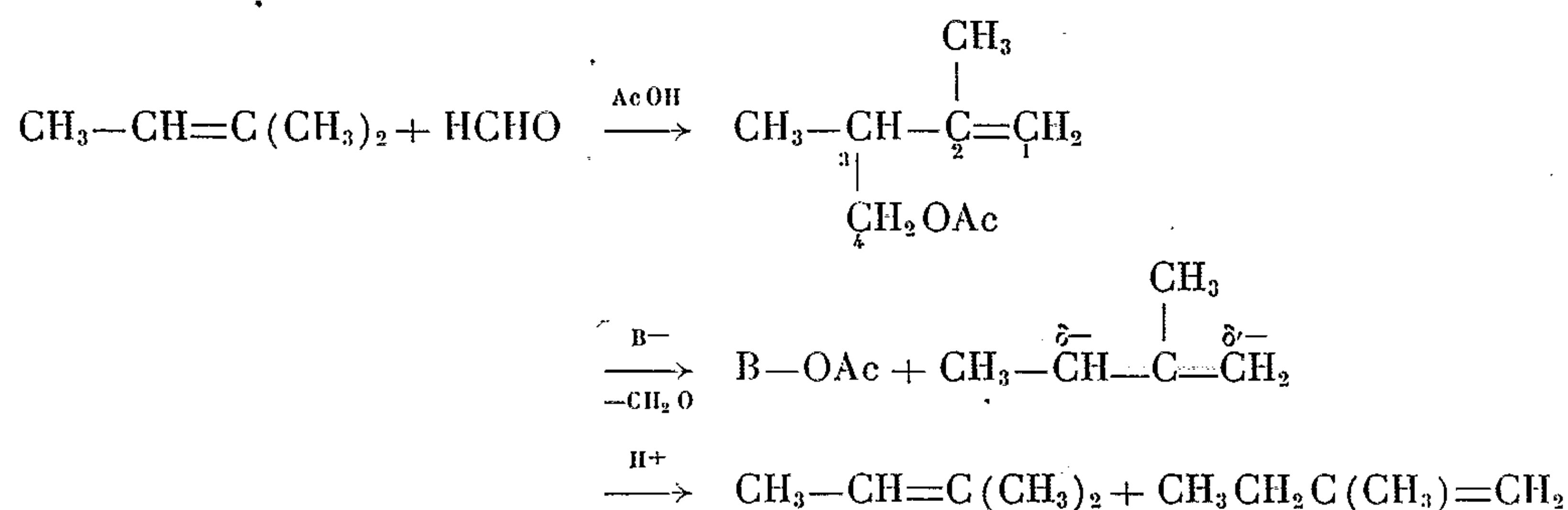
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du degré de substitution du carbone central sur la stabilité des carbanions allyliques.* Note de M. **Claude Agami**, Mme **Monique Andrac-Taussig** et M. **Charles Prévost**, présentée par M. Paul Pascal.

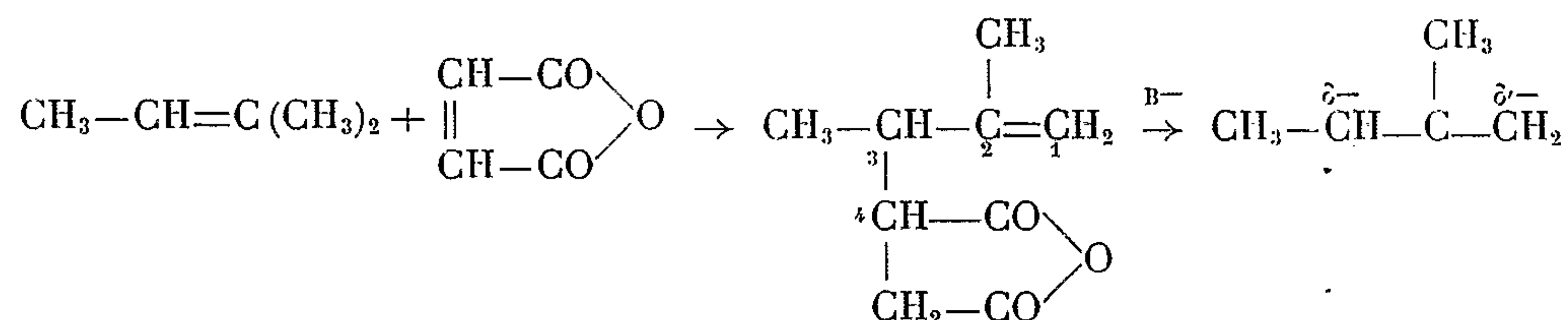
Les réactions de dégradation consécutives aux condensations du formol et de l'anhydride maléique avec les oléfines font intervenir des carbanions mésomères. Le degré de substitution du carbone central et ceux des pôles extrêmes expliquent leurs stabilités relatives par des effets inverses : favorables dans le cas d'une plus grande substitution au centre, défavorables aux extrémités.

Certaines condensations « thermiques » sur les hydrocarbures éthyléniques, telles l'hydroxyméthylation (réaction de Prins) et la condensation de l'anhydride maléique (ène-synthèse), s'accompagnent d'une réaction de dégradation des produits formés. Alors que la condensation s'explique par un processus électronique circulaire, il n'en est pas de même pour la réaction inverse qui ne conduit pas à l'oléfine de départ mais à un mélange d'isomères. Nous avons proposé pour cette dernière un mécanisme d'élimination basique (1) qui fait intervenir un carbanion mésomère, dont la protonation ultérieure même bien à deux carbures, dans les proportions observées.

Ainsi pour l'hydroxyméthylation (2), nous pouvons écrire la suite de réactions suivantes dans le cas du méthyl-2 butène-2 :

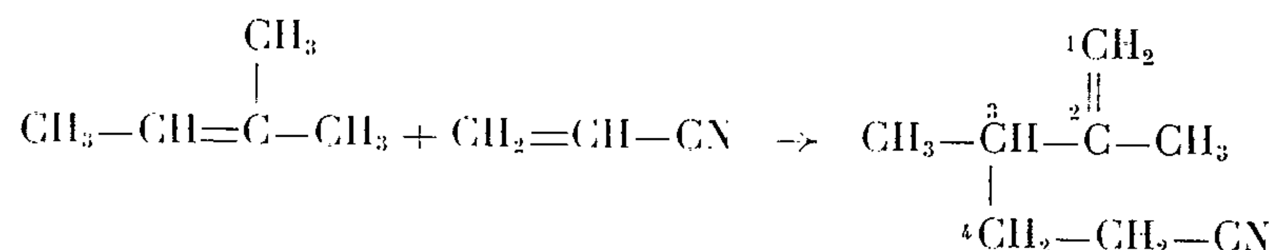


Et, dans le cas de la condensation de l'anhydride maléique (3) :



L'attaque de la base a lieu sur le carbone C_4 dont le caractère électrophile est dû au groupement attracteur d'électrons en α. Ainsi nous n'avons pas

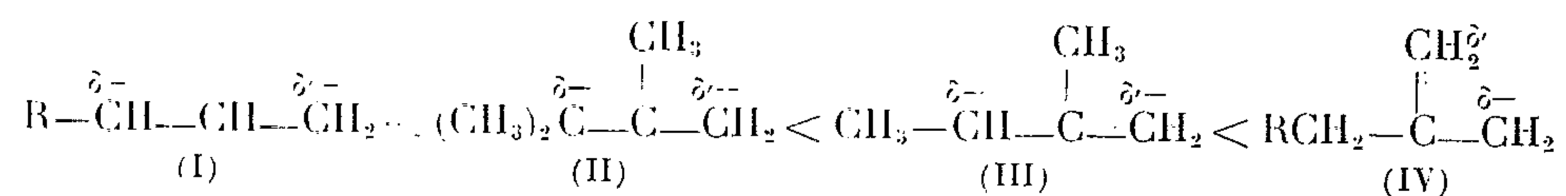
observé de réaction de dégradation lors de la condensation de l'acrylonitrile sur ces mêmes oléfines ([4]) :



En effet le carbone C_4 du nitrile obtenu ne présente pas cette particularité.

L' « équilibre » mis en évidence entre la condensation et la dégradation lors de la réaction de Prins ([1]) a lieu aussi dans la condensation de l'anhydride maléique ([3]), et la proportion des carbures dans le mélange obtenu correspond bien à celle de leur équilibre thermodynamique. Ces deux réactions se produisent avec tous les types d'oléfines : double liaison unisubstituée, bisubstituée, etc. Mais leur importance relative varie suivant la nature du produit de la condensation ou, ce qui revient au même, suivant la nature du carbanion mésomère intermédiaire.

Nos résultats permettent d'établir la séquence de stabilité croissante suivante :



avec dans tous les cas, $\delta' > \delta$.

Schriesheim [([5]), ([6])], en étudiant l'isomérisation basique des oléfines, a démontré la plus grande stabilité des carbanions primaires par rapport aux secondaires et aux tertiaires. La stabilité relative des carbanions mésomères est la suivante, si l'on ne tient compte que du degré de substitution des pôles extrêmes :

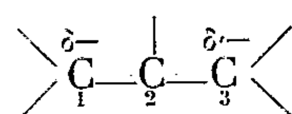


L'étude de l'élimination basique de nombreux composés ([7]) et de l'isomérisation des hydrocarbures acétyléniques ([8]) est venue confirmer ces résultats. Mais il n'existe pas de travail concernant le degré de substitution du carbone *central* du carbanion.

Considérons la séquence de stabilités relatives que nous avons établie. L'inégalité (II) < (III) confirme les théories de Schriesheim; les inégalités (I) < (III) et (I) $\ll$ (II) mettent en évidence l'influence stabilisatrice du groupement méthyle porté par le carbone central. Cette influence se fait sentir d'ailleurs sur toute la série puisque le carbanion (I) qui devrait être le plus stable dans le cas d'un carbone central non subsitué devient ici le plus instable.

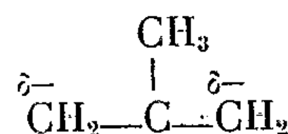
Dans le cas contraire d'un carbocation mésomère allylique, Martin ([9]) a montré inversement l'influence défavorable sur la stabilité d'une telle substitution.

Tous ces résultats, relatifs à la stabilité des carbanions mésomères allyliques, sont en accord avec l'effet inductif donneur d'électrons du groupement alcoyle porté éventuellement par C_2 :



Cet effet augmente les charges négatives sur les carbones 1 et 3 et stabilise dès lors le carbanion.

Ce n'est donc plus le carbanion allyle, dont les deux pôles extrêmes sont primaires, mais dans lequel le carbone central n'est pas substitué, qui doit être considéré comme le plus stable, mais un carbanion du type (IV) :



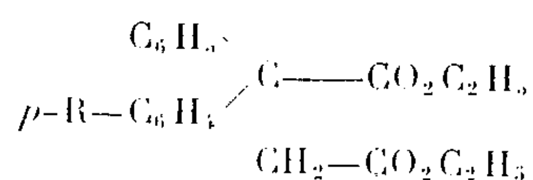
ainsi que le montre la séquence (I) < (II) < (III) < (IV), qui fait l'objet de cette Note.

(1) C. AGAMI, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3431.
(2) C. AGAMI, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 25.
(3) Travaux inédits.
(4) C. AGAMI, M. ANDRAC-TAUSSIG et C. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(5) A. SCHRIESHEIM et C. A. ROWE Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3160.
(6) A. SCHRIESHEIM, C. A. ROWE Jr. et L. NASLUND, *Ibid.*, 85, 1963, p. 2111.
(7) T. J. WALLACE, J. HOFFMANN et A. SCHRIESHEIM, *Ibid.*, 85, 1963, p. 2739.
(8) W. SMADJA, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 105.
(9) H. MARTIN, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1953.

(Laboratoire de Chimie organique I, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

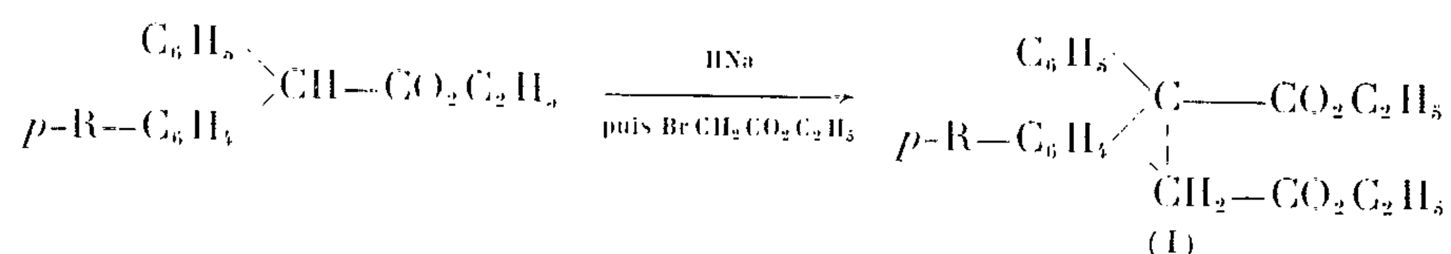
CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du bromacétate d'éthyle sur quelques esters α-phényl α-arylacétique. Préparation de diacides, d'esters-acides et de diesters succiniques.* Note (*) de MM. **Auguste Brault** et **Henri Patin**, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation du bromacétate d'éthyle sur des esters α-phényl α-arylacétiques préalablement sodés a conduit à la préparation de diesters succiniques du type :



Ces diesters ont permis la préparation de diacides, esters-acides et diesters succiniques.

Au cours de travaux effectués au laboratoire, F. Salmon-Legagneur et C. Neveu [1] ont préconisé l'emploi de l'hydrure de sodium comme agent sodant du diphénylacétate d'éthyle. En utilisant cette méthode, nous avons préparé quelques diesters succiniques selon le schéma suivant :



Nous avons dû mettre au point une technique expérimentale nous donnant des résultats satisfaisants. A l'aide de benzène anhydre, nous débarrassons l'hydrure commercial de l'huile qui lui sert de support. Cette opération ainsi que les suivantes doivent être faites sous atmosphère d'azote, avec une agitation très efficace, obtenue par l'emploi d'un « vibromixer ».

Tableau I.

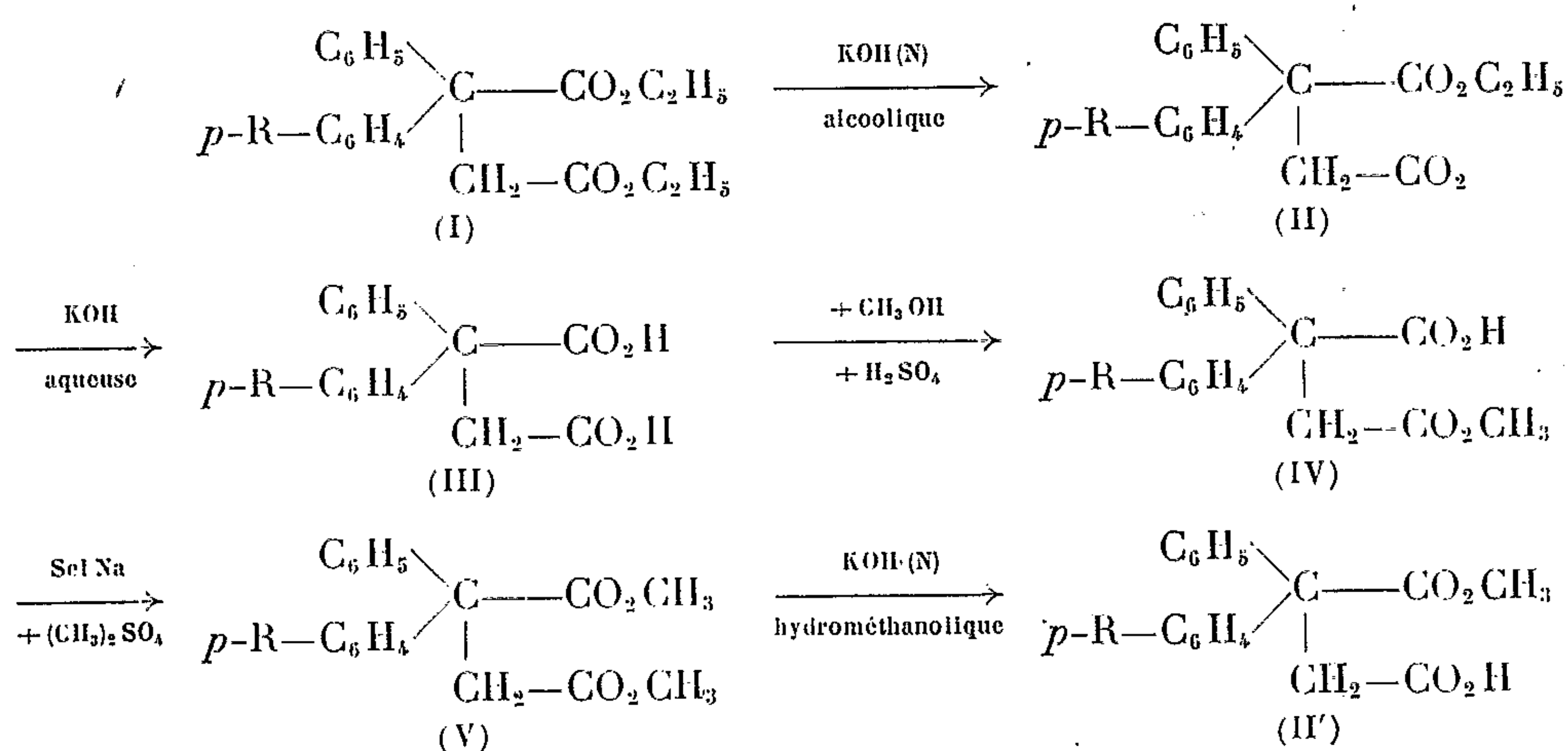
Diesters $p\text{-R}-C_6H_4(C_6H_5)C(CO_2C_2H_5)-CH_2-CO_2C_2H_5$

Formules.	R.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Rdt (%).
$C_{20}H_{22}O_4$	H	–	76-77	80
$C_{20}H_{21}ClO_4$	Cl	$196\text{-}198/_{0,9}$	–	70
$C_{20}H_{21}BrO_4$	Br	$204\text{-}206/_{0,9}$	–	80
$C_{20}H_{21}IO_4$	I	$208\text{-}210/_{0,8}$	–	68
$C_{21}H_{24}O_4$	CH_3	$184\text{-}186/_{0,8}$	–	42
$C_{21}H_{24}O_5$	CH_3O	$200\text{-}202/_{0,8}$	–	45
$C_{22}H_{26}O_5$	C_2H_5O	$208\text{-}210/_{0,8}$	–	46
$C_{23}H_{28}O_4$	$(CH_3)_2CH$	$196\text{-}197/_{1,00}$	–	62

L'ester acétique dissous dans le diméthylformamide est ajouté sur l'hydrure. A la température de 80°, la sodation est terminée au bout de 1 h 30 mn. Le bromacétate d'éhtyle est alors ajouté après un léger refroidissement, puis le mélange est porté à 80° pendant 2 h. Le diester obtenu est extrait selon les méthodes habituelles.

Il nous a été possible de préparer les diesters rassemblés dans le tableau I.

A partir de ces diesters nous avons réalisé les réactions suivantes :



Une hydrolyse ménagée des diesters conduit aux acides esters du type (II) ou (II'), la forte dissymétrie de ces diesters empêchant dans ces conditions la formation des acides-esters isomères (IV). Cette propriété a été mise en évidence par plusieurs auteurs [(2), (3), (4)].

L'hydrolyse totale des diesters ou l'hydrolyse des acides-esters (II) conduit aux diacides (III).

L'estérification des diacides par l'alcool en présence d'acide sulfurique nous donne essentiellement les acides-esters (IV), avec quelques traces de diester (V). Les diesters ne peuvent être obtenus d'une façon pratique que par action du sulfate de méthyle sur le sel de sodium des acides-esters (IV).

Les points de fusion des principaux produits obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous.

TABLEAU II.

Ethylesters acides.

Type (II).

	Formules.	F (°C).
α, α-diphénylsuccinique	$C_{18}H_{18}O_4$	137-138 (2)
α-phényl α-(*p*-chlorophényl) succinique	$C_{18}H_{17}ClO_4$	107
α-phényl α-(*p*-bromophényl) succinique	$C_{18}H_{17}BrO_4$	136
α-phényl α-(*p*-iodophényl) succinique	$C_{18}H_{17}IO_4$	154
α-phényl α-(*p*-méthylphényl) succinique	$C_{19}H_{20}O_4$	107-108

TABLEAU III.

Méthylesters acides.

	Formules.	Type (II'). F (°C).	Type (IV). F (°C).
α, α-diphényl succinique....................	$C_{17}H_{16}O_4$	183 (2)	141 (2)
α-phényl α-(*p*-chlorophényl) succinique......	$C_{17}H_{15}ClO_4$	144 (3)	148 (3)
α-phényl α-(*p*-bromophényl) succinique......	$C_{17}H_{15}BrO_4$	141	165
α-phényl α-(*p*-iodophényl) succinique........	$C_{17}H_{15}IO_4$	151	172
α-phényl α-(*p*-méthylphényl) succinique......	$C_{18}H_{18}O_4$	–	125
α-phényl α-(*p*-méthoxyphényl) succinique....	$C_{18}H_{18}O_5$	–	141 (3)
α-phényl α-(*p*-éthoxyphényl) succinique......	$C_{19}H_{20}O_5$	–	119

TABLEAU IV.

Diesters méthyliques (V).

	Formules.	F (°C).
α, α-diphényl succinique....................	$C_{18}H_{18}O_4$	87 (2)
α-phényl α-(*p*-chlorophényl) succinique......	$C_{18}H_{17}ClO_4$	76 (3)
α-phényl α-(*p*-bromophényl) succinique......	$C_{18}H_{17}BrO_4$	81
α-phényl α-(*p*-iodophényl) succinique........	$C_{18}H_{17}OO_4$	79

TABLEAU V.

Diacides (III).

	Formules.	F (°C).
α, α-diphényl succinique....................	$C_{16}H_{14}O_4$	197-199 (2)
α-phényl α-(*p*-chlorophényl) succinique......	$C_{16}H_{13}ClO_4$	220 [(5), (6)]
α-phényl α-(*p*-bromophényl) succinique......	$C_{16}H_{13}BrO_4$	212
α-phényl α-(*p*-iodophényl) succinique........	$C_{16}H_{13}IO_4$	160
α-phényl α-(*p*-méthylphényl) succinique......	$C_{17}H_{16}O_4$	124

L'ensemble de ces composés est actuellement étudié au laboratoire et la synthèse de composés dérivés est en cours.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

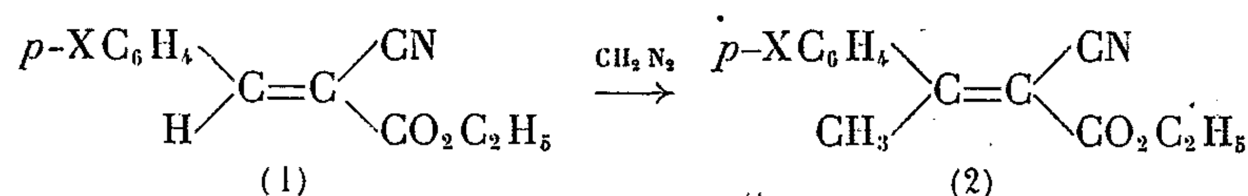
(1) F. Salmon-Legagneur et Mme C. Neveu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1185.
(2) F. Salmon-Legagneur, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 580.
(3) H. Le Moal, A. Foucaud, R. Carrie, D. Danion et C. Fayat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 828.
(4) H. Le Moal, *Ann. Chim.*, 12, 1953, p. 8.
(5) E. J. Cragoe, C. H. Robb et J. M. Sprague, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 381.
(6) D. Danion, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1962.

(*Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

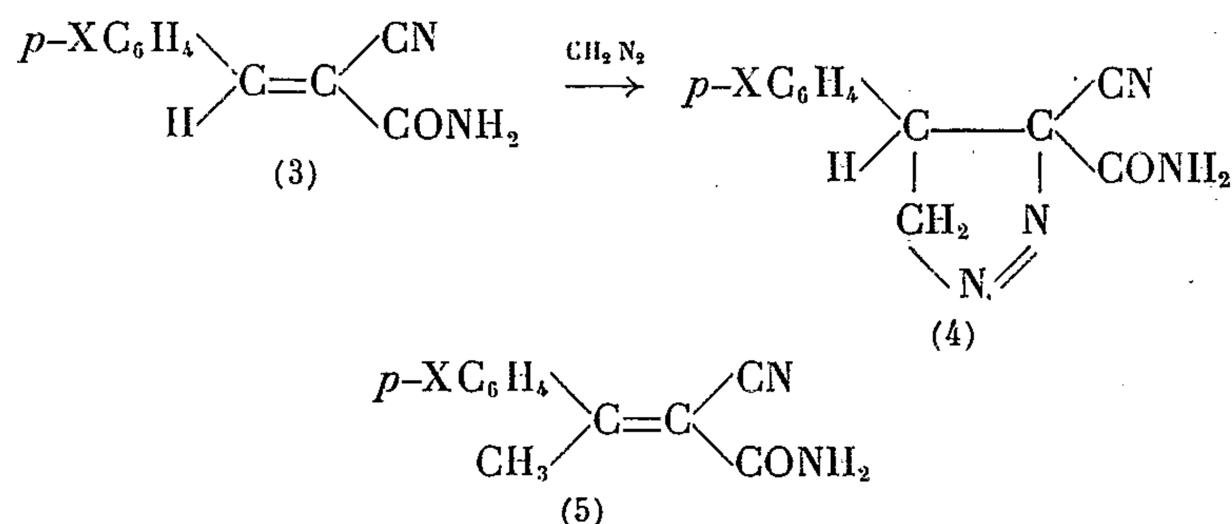
CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthylation stéréospécifique à l'aide du diazométhane de quelques benzylidène cyanacétamides, cyanacétates et malonates d'éthyle. Mécanisme de la réaction.* Note (*) de M. **Jack Hamelin**, transmise par M. Max Mousseron.

L'addition du diazométhane aux benzylidène cyanacétates d'éthyle substitués sur le noyau benzénique donne directement et avec des rendements quantitatifs les composés β méthylés correspondants. La méthylation est stéréospécifique. Les réactions effectuées sur les benzylidène malonates d'éthyle et les benzylidène cyanacétamides substituées conduisent aux composés β méthylés par l'intermédiaire d'une Δ^1-pyrazoline. Un transfert cyclique d'ion hydrure rend compte de la stéréospécificité de la réaction.

Nous avons montré [1] que l'addition à 0° d'une quantité stœchiométrique de diazométhane aux benzylidène cyanacétates (1) de structure *trans* (noyau benzénique en position *trans* par rapport au groupement ester) conduit directement, avec des rendements quantitatifs et d'une manière stéréospécifique aux composés (2) de structure *trans*



La condensation des benzaldéhydes (para-X-C_6H_4CHO) sur la cyanacétamide conduit à l'amide nitrile éthylénique (3) de structure *trans* [2] avec des rendements d'environ 90 %. Traité à froid en solution dans l'éther anhydre par une quantité équimoléculaire de diazométhane, le composé (3) donne avec un rendement quantitatif la Δ^1-pyrazoline correspondante (4).



Les pyrazolines obtenues sont assez stables pour être caractérisées en infrarouge, les caractéristiques figurent au tableau suivant :

X.	F°C (avec décomposition).	Rdt %.	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).	$\nu_{N=N}$ (cm^{-1}).
H	104	90	1701	1560
Cl	125	85	1695	1550

La décomposition thermique de la pyrazoline (4), dans le toluène à l'ébullition donne avec un rendement quantitatif le composé (5) de structure

trans. Les composés obtenus sont identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques obtenus par condensation des acétophénones sur la cyanacétamide X = H, F 184° [(3), (4)], X = Cl, F 176°.

D'autre part, la condensation des benzaldéhydes p-X-C_6H_4CHO sur le malonate d'éthyle (5) conduit avec d'excellents rendements aux diesters éthyléniques (6). Dans les mêmes conditions l'addition du diazométhane donne la Δ^1-pyrazoline correspondante (7).

$$\underset{(6)}{(p\text{-}XC_6H_4)(H)C{=}C(CO_2C_2H_5)_2} \xrightarrow{CH_2N_2} \underset{(7)}{(p\text{-}XC_6H_4)(H)C\text{—}C(CO_2C_2H_5)_2 \text{ (cycle } CH_2\text{—}N{=}N\text{)}}$$

$$\underset{(8)}{(p\text{-}XC_6H_4)(CH_3)C{=}C(CO_2C_2H_5)_2}$$

Les pyrazolines (7) sont stables et sont caractérisées par leur analyse élémentaire, et leurs absorptions infrarouge et ultraviolette. Les résultats figurent au tableau suivant :

X.	F °C.	Infrarouge (nujol) (cm⁻¹). $\nu_{C=O}$.	$\nu_{N=N}$.	Ultraviolet (hexane). λ_M (mμ).	ε_M.
H	49	1748-1730	1558	3293	190
NO_2	84	1748-1733	1558	327	500

Décomposées dans le toluène à l'ébullition ces pyrazolines conduisent aux composés (8) méthylés sur le carbone β dont les caractéristiques sont les suivantes :

X.	$É_{2-3}$ (°C).	Infrarouge (nujol) (cm⁻¹). $\nu_{C=O}$.	$\nu_{C=C}$.	Ultraviolet (C_2H_5OH). λ_M (mμ).	ε_M.
H	126-128	1724	1626	254	8 700
NO_2	204-206	1721	1626	276	14 600

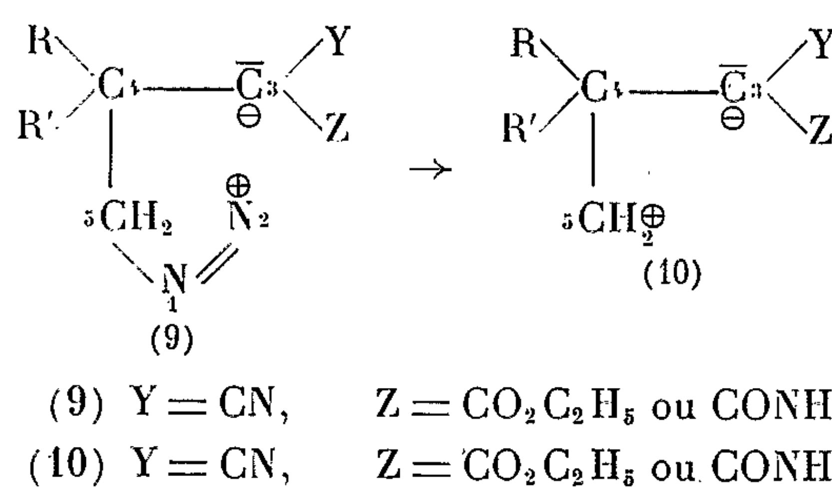
Ces composés ne peuvent être obtenus par condensation des acétophénones sur le malonate d'éthyle.

En résumé notre étude permet de dégager les résultats suivants :

1° La méthylation des benzylidène cyanacétamides et benzylidène malonates s'effectue par l'intermédiaire d'une Δ^1-pyrazoline. Cette pyrazoline n'est pas mise en évidence lors de la méthylation des benzylidène cyanacétates. Ce résultat paraît intéressant car certains auteurs (6) pensent que cette réaction est analogue à l'estérification d'un acide par CH_2N_2. D'autres (7) indiquent que la réaction se fait effectivement par l'intermédiaire d'une Δ^1-pyrazoline sans toutefois pouvoir la mettre en évidence du fait de sa très grande instabilité.

2° Ces réactions de méthylation sont quantitatives et stéréospécifiques. La méthylation à l'aide du diazométhane est une réaction bien connue [(8), (9)] mais l'aspect stéréochimique de la réaction ne semble pas avoir été étudié.

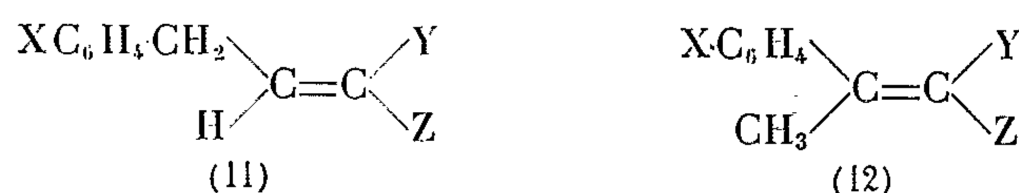
Si l'on considère le mécanisme généralement admis, la décomposition des Δ^1-pyrazolines doit s'effectuer par les intermédiaires (9) et (10) pour lesquels il y a possibilité de rotation autour de la liaison C_3—C_4.



(9) $Y = CN$, $Z = CO_2C_2H_5$ ou $CONH_2$
(10) $Y = CN$, $Z = CO_2C_2H_5$ ou $CONH_2$

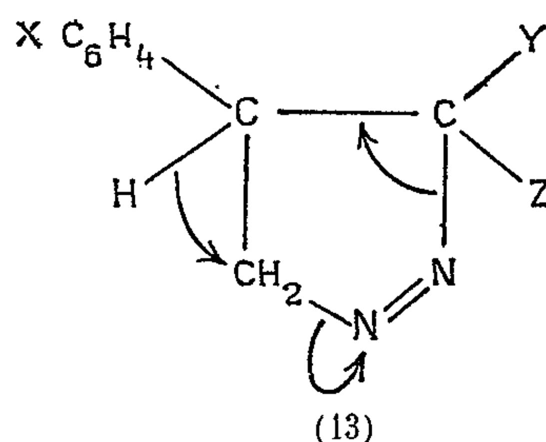
Lors de la décomposition des pyrazolines avec ($Y = CN$, $Z = CO_2C_2H_5$) les radicaux R et R′ migrent d'une manière compétitive du carbone 4 sur le carbone 5 ainsi que nous l'avons montré précédemment [10]. La transposition pinacolique est un réarrangement du même type et, pour cette réaction, il a été établi que les aptitudes migratrices des différents radicaux se classaient dans l'ordre $C_6H_5 > CH_3 > H$.

Si l'on admet les états de transition (9) et (10) lorsque $R = XC_6H_4$ et $R' = H$, on devrait obtenir principalement le composé (11) et très peu de composé (12) :



L'obtention du composé (12) uniquement et le caractère stéréospécifique de la méthylation excluent le passage par les intermédiaires (9) et (10).

Par contre la formation stéréospécifique de (12) s'explique logiquement si l'on admet que la décomposition thermique de la pyrazoline s'effectue suivant le schéma (13) impliquant un transfert concerté d'ion hydrure sur le carbone 5.


(13)

(*) Séance du 15 novembre 1965.
(1) J. HAMELIN, D. VANDEVEN et R. CARRIÉ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3102.
(2) J. ZABICKY, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 683.
(3) F. CAMPAIGNE, G. F. BULBENKO, W. E. KREIGHBAUM et D. R. MAULDING, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4428.
(4) A. FOUCAUD, H. PERSON et A. ROBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1873.
(5) C. F. H. ALLEN et F. W. SPRANGLER, dans *Organic Synthèses* 3e éd., John Willey and Sons, New-York, 25, 1945, p. 42.
(6) M. ALGUERO, J. BASEH, J. CASTANER, J. CASTELLS, R. MESTRES, J. PASCUAL et F. SERRATOSA, *Tetrahedron Letters*, 18, 1962, p. 1381-1394.
(7) W. G. YOUNG, L. J. ANDREWS, L. LINDENBAUM et S. J. CRISTOL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 810.
(8) J. BASTUS, *Tetrahedron Letters*, 15, 1963, p. 955-958.
(9) F. D. POPP et A. CATALA, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2738.
(10) J. HAMELIN et R. CARRIÉ, *Comptes rendus*, 261, 1965 (à paraître).

(Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

GÉOMORPHOLOGIE. — *Les grands traits morphologiques récents dans les monts d'Ougarta* (*Sahara nord-occidental*). Note (*) de MM. **Georges Conrad** et **Bernard Gèze**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Après les plissements hercyniens, la longue période d'émersion pendant laquelle s'est produit le dépôt du Continental intercalaire aboutit à la pénéplanation du Paléozoïque. La pénéplaine est dégagée et surélevée pendant l'Éocène-Oligocène et il se forme alors une deuxième surface, ante-hamadienne, emboîtée dans la précédente. On décèle ensuite une série de cycles plus récents, liés à des variations climatiques ou à des reprises d'érosion consécutives à des déformations. Enfin, au Quaternaire supérieur, la capture de la Saoura par l'oued es Souireg pose un intéressant problème de morphologie ou de néotectonique.

L'évolution post-paléozoïque des monts d'Ougarta peut être schématisée ainsi :

— *Une surface d'érosion* tronque tous les reliefs hercyniens; elle correspond à l'ancien niveau de la pénéplaine, dégagée à une époque plus récente. Il est difficile de dater cette surface tronquée, mais on peut raisonnablement penser qu'elle s'est développée, pour l'essentiel, du Trias au Crétacé inférieur inclus, période qui a permis ailleurs le dépôt du Continental intercalaire.

— *Un sol à croûte calcaire* est plaqué en de nombreux points sur la haute surface rabotée du Paléozoïque. Les grès du Cambro-Ordovicien n'étant pas calcaires, les carbonates présents dans le paléosol ou dans la croûte sont allochtones. Depuis sa formation, cet ancien sol a subi des remaniements; en particulier la croûte zonaire, calcaire, qui le scelle est du même âge que celles qui couvrent les pentes du Cambro-Ordovicien et la terrasse de piedmont, d'âge quaternaire ancien (Mazzerien = q_1). Cependant, la mise en place des sédiments calcaires et leur évolution doivent avoir précédé le dégagement de la surface d'érosion.

— *Le dégagement de la surface d'érosion des monts d'Ougarta* s'effectue ensuite. Deux arguments permettent de situer approximativement la mise en relief, puis l'érosion de cette surface pénéplanée. D'une part, un changement important du niveau de base s'est produit avec le retrait définitif de la mer du domaine saharien (régression du Crétacé supérieur). D'autre part, des mouvements épirogéniques, liés aux plissements atlasiques, ont probablement joué. Ces deux mécanismes associés auraient réalisé une surface ante-hamadienne.

— *Les dépôts hamadiens néogènes* ennoient les dépressions de la surface ante-hamadienne mais restent bien au-dessous de la haute surface qui tronque les monts d'Ougarta. La dalle silicifiée qui couronne les hamadas est d'âge pliocène inférieur ([3]). Dans les monts d'Ougarta, les déformations qui affectent des dépôts plus au Nord ne sont pas sensibles.

— *Une érosion importante affecte les dépôts hamadiens dans les monts d'Ougarta.*

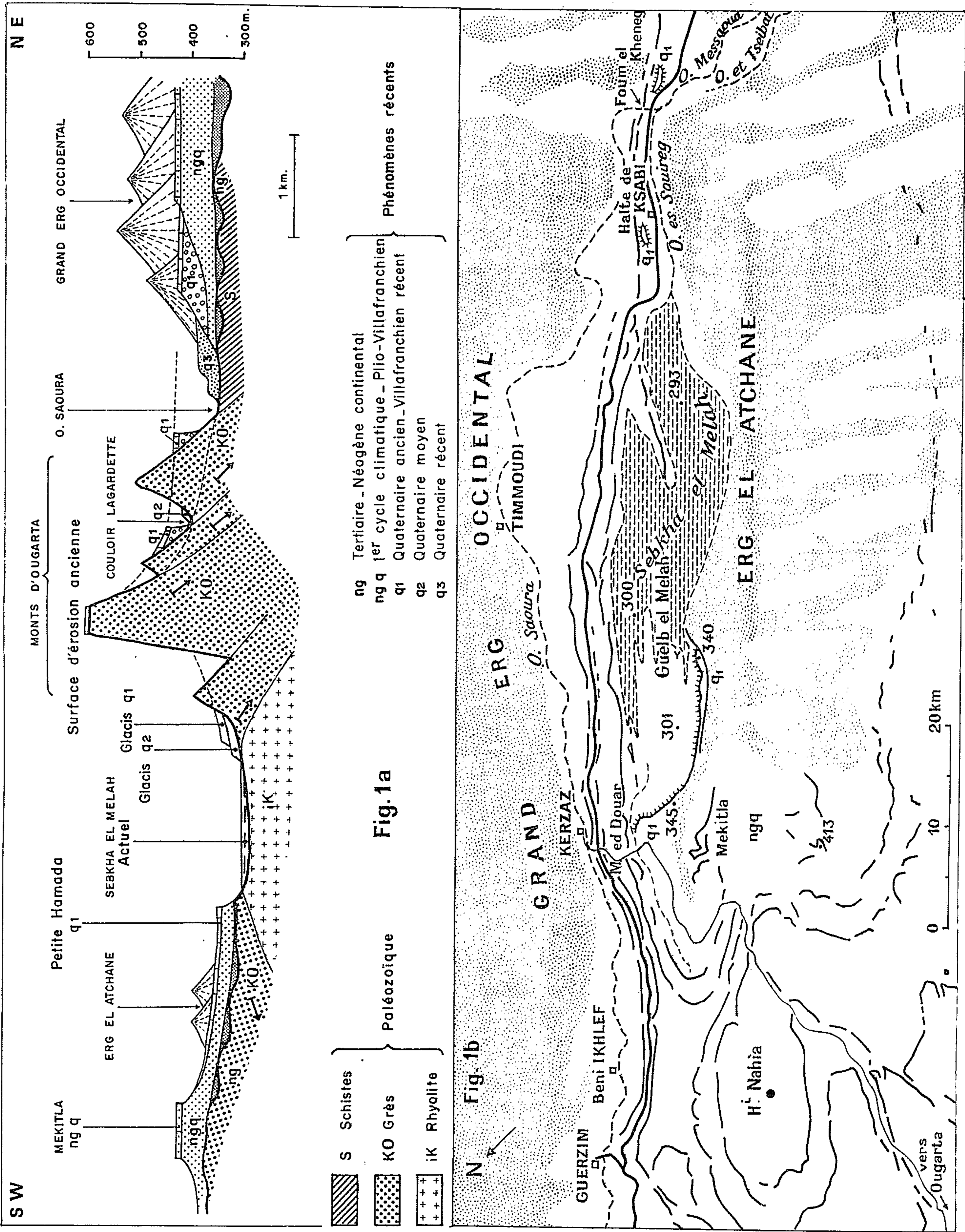


Fig. 1 *a*. — Coupe à travers les monts d'Ougarta.

Fig. 1 *b*. — Carte de la Sebkha el Melah.

— *Un nouveau cycle sédimentaire* engendre les dépôts de Mekitla (Sebkha el Melah), épais de 40 m environ et plusieurs niveaux consolidés. Ces dépôts sont rattachés soit au Villafranchien inférieur (2), soit au Plio-Villafranchien (compris entre le Pliocène supérieur et le Villafranchien inférieur, une attribution plus précise étant actuellement prématurée, en l'absence de faune) (3).

Le modelé quaternaire du Sahara nord-occidental est bien connu, à la suite de nombreux travaux [(1), (2), (3)].

Un haut glacis se raccorde à une terrasse de piedmont; glacis et terrasse sont fossilisés par une croûte calcaire, conglomératique, mazzérienne (q_1, Villafranchien supérieur?). La surface de cette Petite Hamada q_1 est

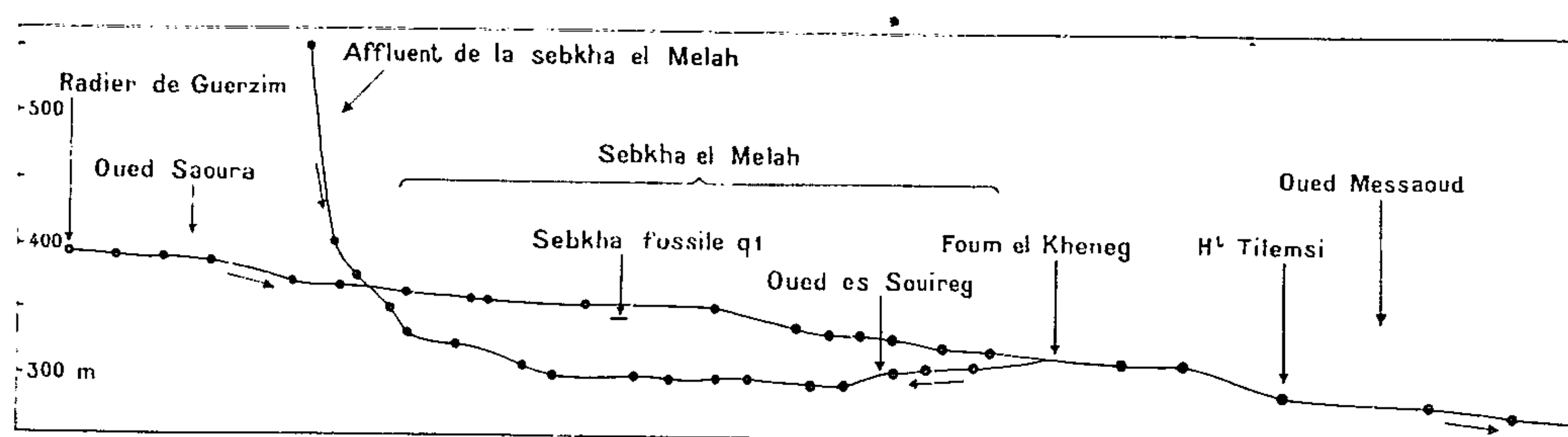


Fig. 2. — Profils longitudinaux actuels des oueds.

bien visible au Nord de la Sebkha el Melah; la piste de Kerzaz à Ougarta y est établie. Au niveau du Guelb el Melah (piton de grès cambro-ordoviciens), une sebkha fossile, de même âge, est située sous la croûte calcaire; elle domine d'environ 40 m les évaporites actuelles qui sont en contrebas des dépôts plio-villafranchiens.

Un glacis plus récent se raccorde à la terrasse conglomératique du Quaternaire moyen (Ougartien, q_2).

Au Quaternaire supérieur, l'évolution de la sebkha el Melah est dominée par un fait morphologique important, la capture de la Saoura par l'oued es Souireg, au Foum el Kheneg (*fig.* 1 *b* et 2). Actuellement la Saoura franchit le Foum el Kheneg et emprunte l'oued es Souireg qui coule Sud-Est — Nord-Ouest, vers la Sebkha el Melah. L'oued Messaoud n'est plus alimenté que par les crues tout à fait exceptionnelles de la Saoura; il reçoit alors, par l'intermédiaire d'un déversoir naturel situé au foum, les hautes eaux de la crue qui, s'écoulant librement vers le Nord-Ouest en empruntant l'oued es Souireg, vont transformer la Sebkha el Melah en lagune d'évaporation. Les profils de ces oueds (*fig.* 2) mettent bien en évidence le problème posé par cette capture; la dénivellation entre la sebkha fossile q_1 et les évaporites actuelles, 40 m environ, montre l'ampleur du recreusement qui a affecté la cuvette anticlinale; l'inversion de relief est très accusée, les évaporites actuelles reposent sur le Précambrien. Au Quaternaire ancien, les dépôts

de la Petite Hamada étaient sensiblement à la même altitude au Nord-Ouest de la sebkha, au Guelb el Melah, à la Halte de Ksabi et au Foum el Kheneg. A cette époque, l'oued es Souireg fossile devait être un affluent de l'oued Messaoud, se joignant à l'oued Saoura au Foum el Kheneg dont le seuil devait être plus élevé qu'actuellement. Plus tard, cette Petite Hamada a été fortement recreusée à l'emplacement de l'actuelle sebkha et l'oued es Souireg, devenu affluent de la Sebkha el Melah, s'est développé vers le Sud-Est, jusqu'à venir capter la Saoura, au Foum el Kheneg, au détriment de l'oued Messaoud.

A quoi doit-on attribuer l'inversion de sens, à une période récente, du cours de l'oued es Souireg? Deux hypothèses peuvent être envisagées :

La première suppose un creusement éolien intense du vaste cœur anticlinal, elliptique de la Sebkha el Melah. L'ablation éolienne aurait abaissé d'une cinquantaine de mètres le niveau de base de la sebkha. La direction des vents dominants (Nord-Est — Sud-Ouest) est normale à l'allongement de la structure, ce qui n'est pas très favorable, à moins de supposer que les remous violents des filets d'air franchissant les crêtes du Cambro-Ordovicien n'aient favorisé l'érosion éolienne.

La deuxième hypothèse, plus audacieuse, mais aussi plus simple quant à ses répercussions possibles sur la morphologie actuelle, serait d'envisager une déformation épirogénique, ou la reprise du mouvement de petites failles, entraînant un léger rejeu négatif du cœur anticlinal de la Sebkha el Melah. En l'absence d'un fond topographique précis, il est difficile de trancher car il faudrait pouvoir déceler de faibles déformations dans les dépôts du Quaternaire ancien.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) H. Alimen, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, n° 15, 1957.

(2) J. Chavaillon, *Publ. Centr. Rech. Zones Arides*, C. N. R. S., *Géologie*, n° 5, 1964.

(3) G. Conrad et M. Roche, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 21 juin 1965 (sous presse), avec bibliographie détaillée.

(*Centre de Recherches sur les Zones Arides, 16, rue Pierre-Curie, Paris, 5e et Institut National Agronomique, 16, rue Claude-Bernard, Paris, 5e.*)

TECTONIQUE. — *Sur la structure des terrains post-werféniens de la partie sud-orientale de l'Argentera (Alpes-Maritimes).* Note (*) de MM. **André Guillaume** et **Jean-François Toussaint**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des recherches, menées d'une part dans la haute vallée de la Roya et d'autre part sur le versant italien du massif ancien, montrent que celui-ci a été ici en grande partie dévêtu de sa couverture avant que les nappes ne viennent déformer secondairement tout l'ensemble.

L'étude des relations structurales entre le massif ancien de l'Argentera et ses auréoles sédimentaires, celle de la tectonique propre à chacun de ces deux ensembles et celle de l'influence des nappes internes sur leurs structures, ont été faites par plusieurs géologues depuis le siècle dernier. Les documents de base ont été donnés par L. Bertrand et A. Rivière [1] et par les feuilles au 1/100 000 du Service géologique italien [2]. Les travaux de P. Fallot et A. Faure-Muret [3] apportèrent ensuite des données fondamentales et des vues synthétiques sur ces problèmes. Enfin, l'un de nous recueillait des données nouvelles sur le revers italien du massif ancien [4] et un essai de synthèse était tenté par M. Lanteaume; celui-ci notait que « le massif de l'Argentera ne correspond pas à une coupole dont la couverture décollée présente des dislocations divergentes depuis son cœur » [([5]), p. 81].

Les observations parfois contradictoires effectuées jusqu'ici dans la vallée de la Roya nous ont amenés à étendre à ce secteur (J. F. T.) les recherches effectuées sur le versant italien du massif ancien (A. G.).

Secteur de la haute Roya :

Entre Fontan et Saint-Dalmas, dans le versant droit de la Roya, les terrains post-werféniens sont décollés de leur substratum siliceux; ils forment (Trias moyen principalement) des plis couchés à largeurs de recouvrement importantes, et axés sensiblement Sud-Ouest - Nord-Est dans les massifs de Corvo, Traye et Bonsapel. En rive gauche de la Roya, il existe, dans le massif de Durasque, des plis de même direction, surtout dans le Trias, le pli inférieur étant un synclinal ouvert vers le Nord-Ouest.

Plus au Nord, la couverture est par endroits visiblement décollée et plissée.

Toutes ces structures sont recoupées par des plis plus ou moins écaillés *postérieurs* à elles et axés sensiblement Nord-Ouest - Sud-Est. Le pli affectant le Trias moyen des abords de Fontan (rive gauche de la Roya), repéré depuis longtemps [1], appartient à cette deuxième génération de structures. Celle-ci, seule visible à l'examen superficiel, a pu faire penser

que dans la haute Roya les axes des dislocations du socle et ceux des accidents de la couverture sont tous identiques et que toutes les déformations du socle et de la couverture sont synchrones.

Versant italien :

Entre le Rio P[i] della Chiesa et le Gesso, la couverture du massif ancien est impliquée dans des déversements vers le Nord-Est terminés au plus tard à la fin de la mise en place de l'unité du col de Tende qui repose sur le flysch « Annot » (s. l.) pris dans ces structures ([4]). Les nappes ont provoqué ensuite des écaillages dans les séries « autochtones ». L'un d'eux consiste en un redoublement de la série Jurassique-Nummulitique-flysch « Annot » de la série D du Chiamossero ([4]) dans le vallon des P[i] della Chiesa, au Sud de Limonetto.

Entre Gesso et Stura, socle et couverture paraissent avoir subi une évolution semblable, si l'on se réfère aux documents publiés ([6]).

Évolution structurale :

En tenant compte des données antérieures, l'examen de la carte italienne au 1/100 000 suggérait que toutes les dislocations intéressant socle et couverture ([7]) ne pouvaient avoir été partout synchrones. Les résultats donnés ici confirment cette hypothèse en montrant d'autre part que les axes des dislocations du socle et ceux de la couverture n'ont pas forcément la même direction.

La structure actuelle de l'Argentera et de ses auréoles sédimentaires résulte d'une longue évolution, au moins dans le secteur étudié. Pour s'en tenir aux derniers stades de celle-ci, il faut noter que la dénudation tectonique du massif ancien était déjà fort avancée avant l'arrivée des nappes internes. Celles-ci ont provoqué des déformations dans le socle en même temps que dans la couverture préalablement décollée en bon nombre d'endroits.

Comme éléments de datation de ces phénomènes, il faudra tenir compte, entre autres, du fait que le sommet du flysch « Annot » supportant les séries plus internes est formé, versant italien au moins, par un ensemble de schistes noirs, à niveaux calcaires, qui traduit une sédimentation troublée par l'approche des nappes. D'autre part, l'établissement de la chronologie relative des phases alpines *s. l.* de l'évolution du massif ne pourra négliger l'existence de tectoniques plus anciennes que celles décrites ici (mouvements à l'aube du Trias moyen, distensions triasico-liasiques de L. Glangeaud, phase cimérienne récente *s. l.*, phases importantes au Crétacé supérieur, et phases provençales). La surrection finale de l'Argentera a d'autre part redressé certains contacts; elle a pu aussi provoquer de nouveaux glissements dans la couverture et accentuer d'anciennes structures.

Le but de cette Note n'est pas de définir un nouveau style tectonique, ni de proposer une théorie tectogénétique générale sur l'Argentera, mais d'apporter quelques observations qui, avec d'autres (8), permettront d'envisager ces questions avec plus de précisions.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) L. BERTRAND, *Thèse*, A, n° 261 (896), Paris et *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 3, p. 638-656; A. RIVIÈRE, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 31, n° 168, 1928, p. 201-221 et *C. R. Comm. Soc. géol. Fr.*, 1928, p. 242-243.

(2) Ufficio geologico d'Italia, *Feuilles de Boves, Demonte et San Remo au* 1/100 000.

(3) Bibliographie de ces travaux *in*, M. LANTEAUME, *Thèse*, 3 volumes, 1962, Paris.

(4) A. GUILLAUME, *Archives des Sciences*, 15, 1962, p. 573-589.

(5) M. LANTEAUME, *Thèse*, (2e thèse), 1962, Paris. Travail présenté aussi à une réunion de la *Soc. Geol. Ital.* en 1962 à Rome.

(6) R. MALARODA, *Mem. Ist. Geol. Univ. Padova*, 20, 1957.

(7) Dans cette Note, les termes « couverture » et « socle » désignent l'un, les terrains post-« werféniens », l'autre, les terrains antérieurs.

(8) A. GUILLAUME et J. F. TOUSSAINT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4159.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

STRATIGRAPHIE. — *L'Oxfordien inférieur de la bordure vendéenne du seuil du Poitou.* Note (*) de M. **Elie Cariou**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La faune de l'Oxfordien inférieur des environs de Niort (Deux-Sèvres) est retrouvée sur les bordures orientales et méridionales du massif vendéen. Elle est associée à des espèces du Callovien supérieur et de l'Oxfordien supérieur dans un niveau de calcaire à galets, attribué jusqu'ici au Callovien.

La faune de la zone à *Cardioceras cordatum* de la base de l'Oxfordien, pris ici au sens d'Arkell ([1]), n'était bien connue et localisée jusqu'à présent, qu'aux environs de Niort [([2]), ([3]), ([4])]. Partout ailleurs, aussi bien dans le synclinal de Lezay-Avon que sur la bordure orientale du massif vendéen, les géologues [([4]), ([5]), ([6])] ont admis que les marnes à Spongiaires de l'Oxfordien supérieur, de plus de 20 m d'épaisseur, reposaient directement sur les calcaires du Callovien.

Au Nord des Deux-Sèvres, dans la carrière Molet, près de Doux, la zone à *P. athleta* du Callovien supérieur est représentée par des calcaires marneux ([7]). Le sommet, qui renferme des oolithes ferrugineuses, se termine par une surface durcie, à croûte ferrugineuse. Au-dessus, on observe successivement :

1. 0,04 à 0,15 m : calcaire marneux à oolithes ferrugineuses et galets calcaires, recouvert également d'une croûte ferrugineuse, avec : *Protocardioceras* cf. *præcordatum* R. Douv., P. *douvillei* Maire, *P. lahuseni* Maire, *P. bukowskii* Maire, *Subvertebriceras* cf. *densiplicatum* Bod., *Eboraciceras juranum* Maire, *Lamberticeras* sp., *L. pseudo-brasili* Maire, *Protophites christoli* Beaud., *Kosmoceras* sp., *Properisphinctes bernensis* de Lor., P. *pseudobernensis* Schir., *P.* cf. *bonjouri* de Lor., *P. delicatulus* Haas, *Prososphinctes matheyi* de Lor., *Arisphinctes plicatilis* Sow. (nucléus), *A. orbignyi* de Lor., *Dichotomosphinctes* aff. *maltonensis* Ark., *Kranaosphinctes* sp., *Raspailites* gr. *eugenii* Rasp., *Peltoceratoides constantii* d'Orb., *Parawedekindia* cf. *arduennensis* d'Orb., *Euaspidoceras douvillei* Collot, *Peltoceras* sp., *Collótia odyssea* Mayer, *Lunuloceras socium* Haas, *Trimarginites sauvageti* de Gross., *Campylites freboldi* Haas, *Richeiceras obesum* Schir., *Creniceras crenatum* Brug.

2. 0,15 à 0,25 m : marnes gris bleuté à galets calcaires et oolithes ferrugineuses à la base, donnant : *Scoticardioceras expositum* Buck., *Euaspidoceras* sp.

3. 0,10 m : calcaire à oolithes ferrugineuses.

4. 1,50 m : marnes grises à Spongiaires renfermant la faune de la zone à *G. transversarium*, avec l'espèce-indice elle-même ([5]).

On reconnaît dans le niveau 1, un mélange d'espèces de la partie supérieure de la zone à *P. athleta* et de la zone à *L. lamberti* du Callovien supérieur, du sommet de la zone à *Q. mariæ* (sous-zone à *P. præcordatum*), de la base de la zone à *C. cordatum* (sous-zone à *P. bukowskii*) [(8), (9)]. La présence de la faune de la sous-zone à *C. costicardia* n'est pas prouvée, car il n'y a guère que *Richeiceras obesum* Schir. qui soit citée par Schirardin (9) uniquement dans ce niveau. La faune de la base de l'Oxfordien inférieur, caractérisée par *Quenstedtoceras mariæ* d'Orb., *Scarburgiceras scarburgence* Y. et B., semble manquer ici comme à Niort. Mais l'existence d'espèces plus récentes telles qu'*Arisphinctes plicatilis* Sow., *A. orbignyi* de Lor., *Subvertebriceras* cf. *densiplicatum* Bod., *Protophites christoli* Beaud., permet d'attribuer avec certitude ce banc à galets à la base de l'Oxfordien supérieur (sous-zone à *V. vertebrale*) [(8), (9), (10)]. Les quelques espèces de l'Oxfordien inférieur citées par Gérard (6), dont *Cardioceras cordatum* Sow., proviennent de ce niveau et non pas des marnes à Spongiaires. Un autre exemplaire de *C. cordatum* Sow. (11), trouvé dans les déblais, doit également être rapporté à ce banc.

Dans le Nord du synclinal de Lezay-Avon, on retrouve constamment un niveau de calcaire à galets phosphatés qui sépare les calcaires calloviens des marnes grises à Spongiaires.

A Pamproux ($x = 727,35$; $y = 5141,90$), il livre : *Properisphinctes bernensis* de Lor., *P. latilinguatus* Nœtling, *Prososphinctes* cf. *matheyi* de Lor., *Peltoceras* sp., *Reineckeia* sp., un nucléus d'*Arisphinctes* et *Dichotomosphinctes* sp. Il est visible à Rom, Loubigné. En ce dernier point, j'ai découvert, à la partie inférieure des marnes à Spongiaires susjacentes, *Dichotomosphinctes antecedens* Salf., espèce-indice d'une sous-zone anglaise appartenant à la zone à *A. plicatilis.* Elle permet de dater exactement la base de la formation des marnes à Spongiaires. Welsch (3) et de Grossouvre (4), qui avaient reconnu respectivement à Pamproux et Chenay ce niveau à galets, l'avaient situé dans le Callovien.

Signalons que Welsch (3) a découvert *Cardioceras cordatum* Sow. au Nord immédiat de Poitiers, dans une « zone noduleuse » surmontant les calcaires calloviens. Dans sa collection, entreposée à l'Institut de Géologie de Poitiers, il existe un fossile de même provenance, non déterminé. Il s'agit de *Plasmatoceras tenuistriatum* Bor., que Schirardin (9) cite dans sa zone à *P. præcordatum.* La faune de l'Oxfordien inférieur n'est pas connue plus à l'Est sur le seuil du Poitou.

Conclusion. — Les marnes à Spongiaires de l'Oxfordien supérieur de la bordure vendéenne du seuil du Poitou, ne reposent pas directement sur les calcaires calloviens. Il existe entre ces deux formations un niveau extrèmement condensé de calcaire à galets, qui appartient déjà à l'Oxfordien supérieur. La présence des faunes de l'Oxfordien inférieur et du Callovien supérieur, mélangées au sein de ce calcaire, montre

l'importance des remaniements qui se sont produits lors de la transgression de l'Oxfordien supérieur sur le massif vendéen.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) W. J. ARKELL, *Jurassic of the World*, 1956.
(2) A. FOURNIER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 16, 1887, p. 158.
(3) J. WELSCH, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 3, 1903, p. 845 et 849.
(4) A. DE GROSSOUVRE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 21, 1921, p. 297.
(5) R. BOONE, *Mém. Soc. géol. minéral. Bretagne*, 1924, p. 2.
(6) CH. GÉRARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 4, 1936, p. 186 et 189.
(7) E. CARIOU, *Colloque Seuils, 87e Congrès Soc. sav.*, 1963, p. 673.
(8) J. H. CALLOMON, *Publ. Inst. gr. ducal, sect. sc. nat. phys. et math.*, Luxembourg, 1964, p. 269.
(9) J. SCHIRARDIN, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lor.*, 10, fasc. 2, 1957, p. 75; 11, fasc. 1, 1958.
(10) H. TINTANT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2504.
(11) G. MATHIEU, *Colloque Seuils, 87e Congrès Soc. sav.*, 1963, p. 753.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences, 15, rue Sainte-Opportune, Poitiers, Vienne.*)

PÉDOLOGIE. — *Étude de la composition de la matière organique de paléosols sahariens; interprétation et conséquences pour l'héritage organique des sols.* Note (*) de MM. **Pierre Dutil** et **Christian Juste**, présentée par M. Jean Orcel.

La matière organique humifiée, extraite par une solution de pyrophosphate de soude de paléosols sahariens datant du Néolithique, est constituée, en majorité d'acides humiques très fortement condensés. Cette observation permet de supposer que la partie méridionale du désert saharien a pu bénéficier de condition climatiques comparables à celles existant actuellement au Sud du désert, dans la zone des sols bruns subarides.

Dans l'étude poursuivie sur les pédogenèses actuelle et subactuelle dans le désert saharien ([1]), l'attention a été portée sur certains paléosols noirs du Sahara central (Hoggar) et de la bordure méridionale du désert. Ces sols

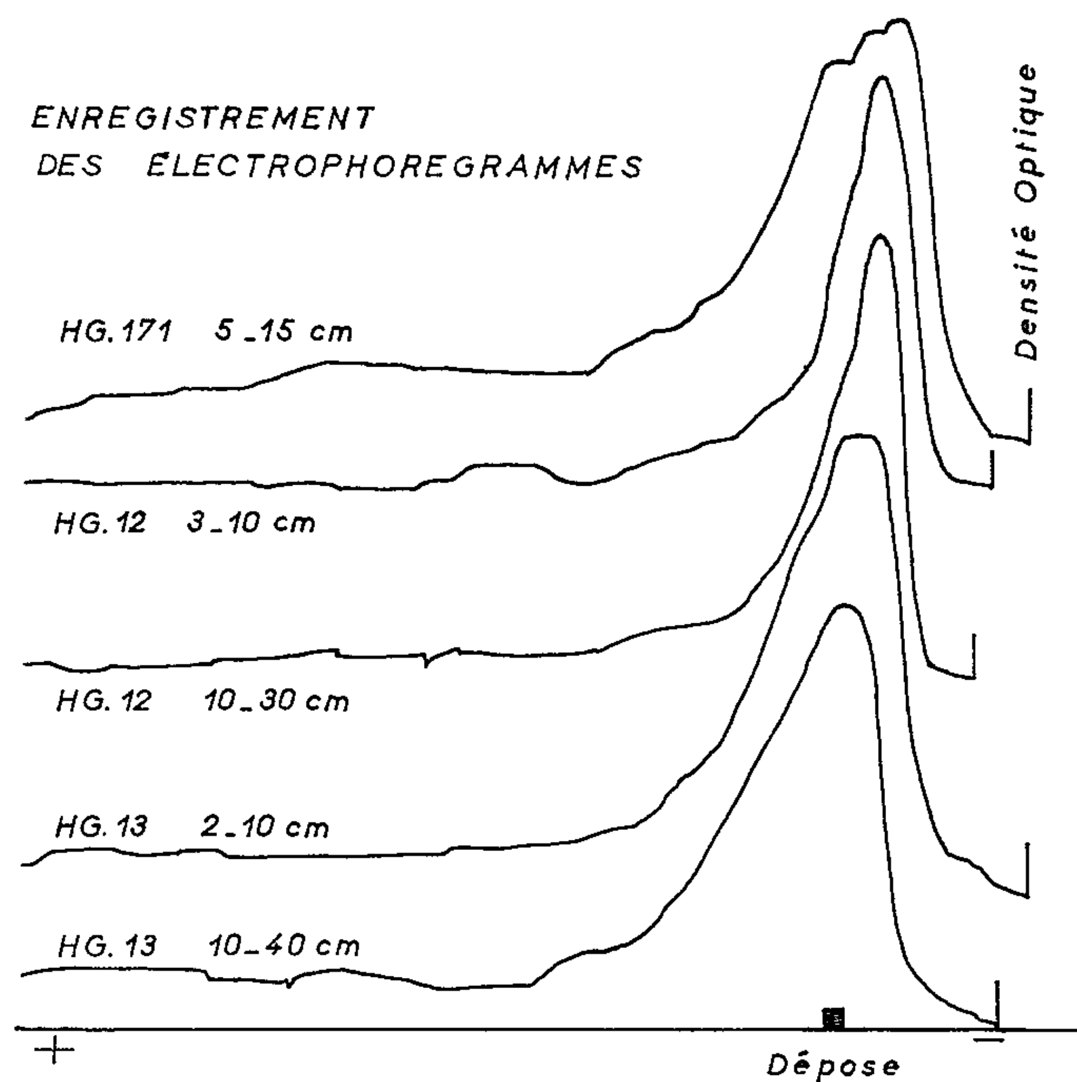


Fig. 1.

sont localisés dans les points bas et fossilisés sous une couverture d'apport — formée de matériaux grossiers, sables et fins graviers — due à la pédogenèse actuelle. Les conditions d'aridité, l'absence de végétation et les conditions générales de gisement des profils étudiés, conduisent à attribuer à ces paléosols un âge de formation remontant au moins à la dernière oscillation climatique humide de ces régions, qui serait d'âge néolithique, soit 3 000 ans avant J.-C. environ [([2]), ([3])].

Les sols intéressés, d'origine primaire alluviale, sont assez bien pourvus en éléments fins, avec minéraux argileux du type montmorillonite et ont une réaction généralement basique. Ils contiennent 2 à 6 °/₀₀ de carbone total, teneur faible mais relativement élevée par rapport à celle de tous les autres sols ou paléosols du désert. La matière organique de ces sols est bien humifiée, l'examen microscopique montrant très peu de débris végétaux non décomposés et le rapport C/N variant de 9 à 14 pour l'ensemble des échantillons analysés. Cinq profils, distribués entre le Sahara

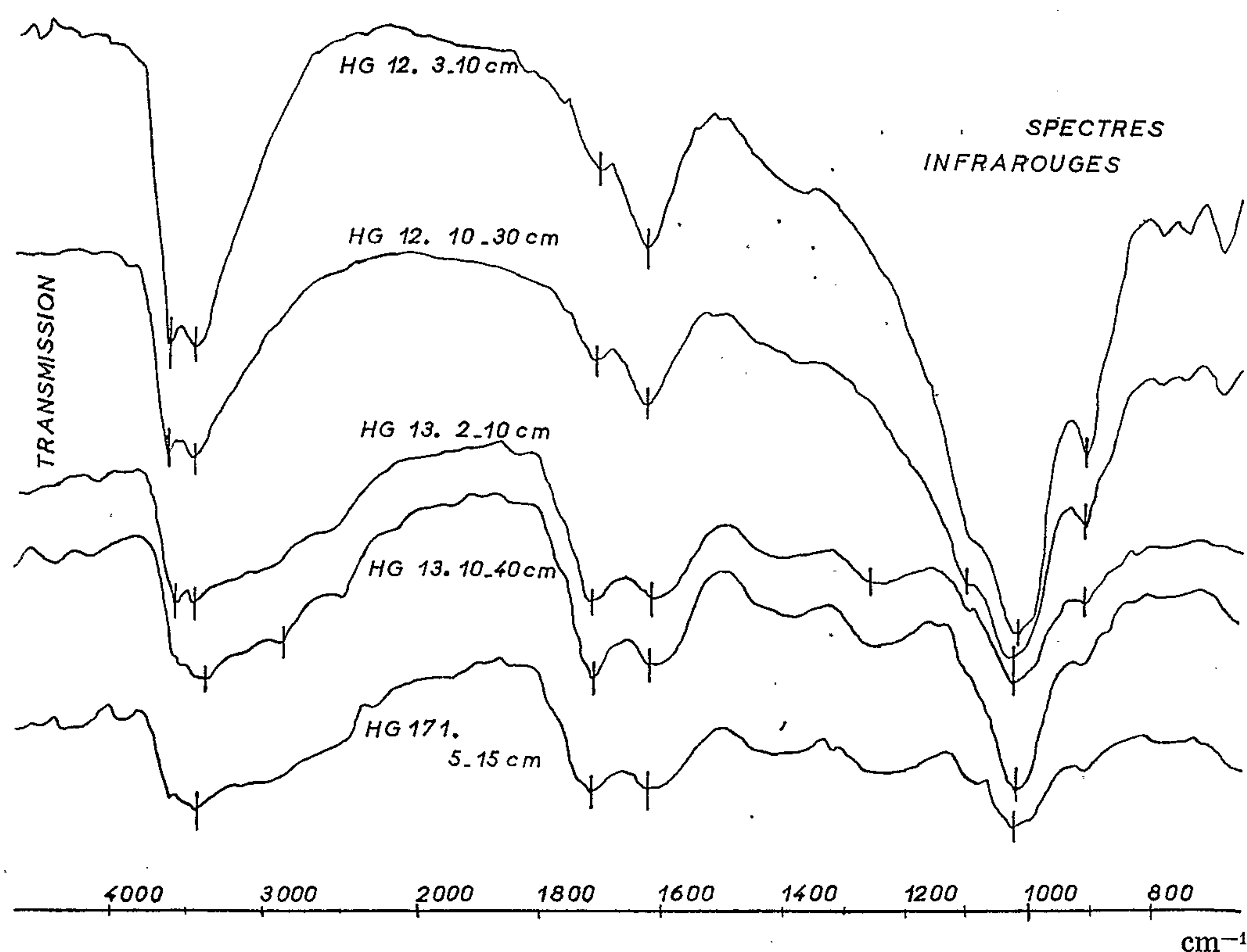


Fig. 2.

central (23° lat. N) et la bordure méridionale extrême du désert (19° lat. N) ont été observés et la composition de la matière organique des premiers horizons de surface des paléosols (0 à 30 cm) a été étudiée par application de la technique de fractionnement chimique, contrôlée par électrophorèse [(4), (5)]. Cette étude a été complétée par celle des spectres infrarouges (pastilles de KBr, optique de NaCl) des acides humiques extraits de ces sols par une solution de pyrophosphate 0,1 M.

Le fractionnement chimique montre que la plus grande partie du carbone est sous la forme humifiée (66 à 74 % du carbone extractible pour les paléosols du Sud, 40 à 56 % seulement pour les paléosols situés

plus au Nord). Les acides humiques gris représentent une grande partie du carbone extractible (42 à 81 %), alors que les acides humiques bruns existent en faible quantité (5 à 16 %); les acides fulviques représentent un pourcentage variable du carbone humique extrait (10 à 46 %), mais rarement négligeable.

N° Profil.	Degré lat. N.	Profond. Horizons (cm).	C. T. °/₀₀.	$\frac{C.E.}{C.T.} \times 100$.	% C. E. A. H. G.	A. H. B.	A. F.
HG. 171	23°30′	5-15	3,18	54	48,3	11,0	40,7
HG. 172	22°	5-25	6,48	56,2	81,5	7,8	10,7
HG. 173	21°40′	5-25	3,34	40	42,0	16,0	42,0
HG. 12	19°50′	3-10	2,71	66	48	5,5	46,5
		10-30	3,41	65,5	58,8	9,4	31,8
HG. 13	19°	2-10	2,15	73,8	68	11,3	20,7
		10-40	2,93	73,3	46,3	10,7	33,0

C. T., carbone total en °/₀₀ de terre fine; C. E., carbone extractible; A. H. G., acides humiques gris; A. H. B., acides humiques bruns; A. F., acides fulviques.

L'électrophorèse confirme les résultats du fractionnement chimique (dominance d'acides humiques gris).

Les spectres infrarouges présentent les bandes classiques [(6), (7)] des acides humiques : hydroxyles organiques associés par des liaisons hydrogène dans les régions 3 400-3 460 cm^{-1}, vibrations de valence des C—H aliphatiques vers 2 900 cm^{-1}, vibrations des liens carbonyles vers 1720 cm^{-1}, vibrations de déformation dans le plan des noyaux aromatiques condensés constituant le « nucléus » des acides humiques vers 1615 cm^{-1}. A ces bandes se surajoutent celles correspondant à la fraction minérale associée aux acides humiques (hydroxyles libres vers 3 640, vibrations des réseaux silicatés à 1030 et 910 cm^{-1}).

Ces divers résultats montrent que :

— la partie méridionale du désert saharien a pu bénéficier de conditions climatiques ayant permis une humification comparable à celle de la zone actuelle des sols bruns subarides; dans cette zone, les sols possèdent précisément une matière organique riche en acides humiques gris (8), due à la présence d'une végétation de graminées et d'un climat particulier avec courte saison de pluies et longue saison sèche favorable à la condensation des composés humiques; cette zone subaride est actuellement décalée d'un demi-millier de kilomètres vers le Sud par rapport à la bordure méridionale actuelle du désert;

— certaines fractions de la matière organique humifiée des sols peuvent se conserver sans modification notable de structure et, en particulier : la fraction la plus polymérisée (acides humiques gris), une très faible partie des acides humiques bruns et une fraction d'acides fulviques, variable selon certaines conditions de milieu;

— les sols actuels sont susceptibles de contenir une fraction organique humifiée, héritée de pédogenèses antérieures et sur laquelle peuvent se surimposer les produits élaborés au cours de la pédogenèse actuelle.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) P. Dutil, *VIIIe Congr. Intern. Sc. Sol*, Bucarest, 5, n° 72, 1964, p. 402-403.
(2) G. Delibrias, H. J. Hugot et P. Quézel, *Labyca. Alger*, 5, 1957, p. 267-270.
(3) G. Delibrias et H. J. Hugot, *Doc. Sc. A. et M. graph.*, Paris 1962, p. 71-72.
(5) P. Duchaufour et F. Jacquin, *Ann. Agron.*, 14, n° 6, 1963, p. 885-918.
(6) P. Duchaufour et Y. Dommergues, *Afric. Soils*, 8, 1963, p. 5-39.
(6) M. Schnitzer, D. A. Shearer et J. R. Wright, *Soil Sc.*, 87, 1959, p. 252-257.
(7) D. S. Orlov, O. N. Rozanova et S. G. Matyukina, *Sov. Soil Sc.*, 1, 1962, p. 15-21.
(8) C. Thomann, *Cah. O.R.S.T.O.M. Pédo.*, II, fasc. 3, 1964, p. 43-79.

(*Station d'Agronomie du Sud-Ouest, I. N. R. A.,
Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Morphotectonique de la terminaison sous-marine orientale des Maures et de l'Esterel.* Note (*) de MM. **Louis Glangeaud**, **Christian Agarate**, **Gilbert Bellaiche** et **Guy Pautot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Morphologie. — Au Sud de l'Esterel et à l'Est des Maures, la topographie sous-marine avait déjà été levée au 1/200 000 (1), mais aucun travail de Géologie sous-marine n'avait été réalisé au-delà de 40 m de profondeur. Plus de 1500 km de profils bathymétriques furent enregistrés en 1965, entre — 30 et — 2 440 m, sur le bâtiment océanographique *Catherine-Laurence*, par quadrillage au radar et au rana (*fig.* 1). Les profils en sismique continue furent réalisés avec un P. D. R. (2) transformé par C. Agaraté. Les hypothèses morphotectoniques proposées à partir de ces données qui font l'objet de cette Note, ont été vérifiées par dragages et carottages. Les levés de magnétisme marin, exécutés par l'équipe de l'Institut de Physique du Globe sous la direction de M. Thellier, sont résumés dans une publication en cours (3) qui précise les données de la carte magnétique de la France parue en 1965 (Leborgne).

La comparaison des profils dans les Maures et l'Esterel et en mer a fait apparaître de remarquables analogies morphotectoniques entre les reliefs terrestres et sous-marins. Ce travail de morphométrie comparée permet de supposer que les reliefs sous-marins bordant les Maures et l'Esterel représentent d'anciens reliefs continentaux ennoyés par affaissement. Ayant échappé à l'érosion quaternaire, les reliefs fossiles devenus sous-marins sont conservés dans leur état initial. En partant du rivage, la continuité et la similitude d'un certain nombre d'éléments de relief permet ainsi de raccorder les parties ennoyées aux éléments morphologiques et aux failles observées à terre. On peut, en partant de ces faits, distinguer cinq grandes régions :

1. *La plate-forme littorale* assez étroite se termine au voisinage de 100 m par un ressaut bien marqué. Elle a été décrite en détail dans la thèse de 3e cycle de l'un de nous (4), grâce à 353 carottes réalisées dans le golfe de Fréjus. Le ressaut de 100 m correspond à la régression maximale du Wurmien.

2. Au-dessous de ce niveau, les profils montrent à mi-pente du talus des *surfaces d'aplanissement* typiques. L'une d'elles, celle du « haut fond du Méjean » est isolée de l'Esterel par des canyons profonds. Les petites vallées sous-marines qui lui sont liées n'ont *aucune relation avec les vallées du continent.* On a donc là un ancien relief, aplani et isolé, affaissé sous la mer. On peut assimiler, en première approximation, la surface supérieure du Méjean aux surfaces d'aplanissement de la partie supérieure

des Maures et de l'Esterel ([5]). Ces surfaces, d'âge miocène, ont dû s'ennoyer au cours des épirogenèses ponto-plio-quaternaires.

3. Un troisième type de morphologie est constitué par des *pitons isolés* analogues aux reliefs volcaniques de la région de l'Esterel. Cela est confirmé par les éléments dragués qui ont fourni des roches éruptives analogues à celles de l'Esterel.

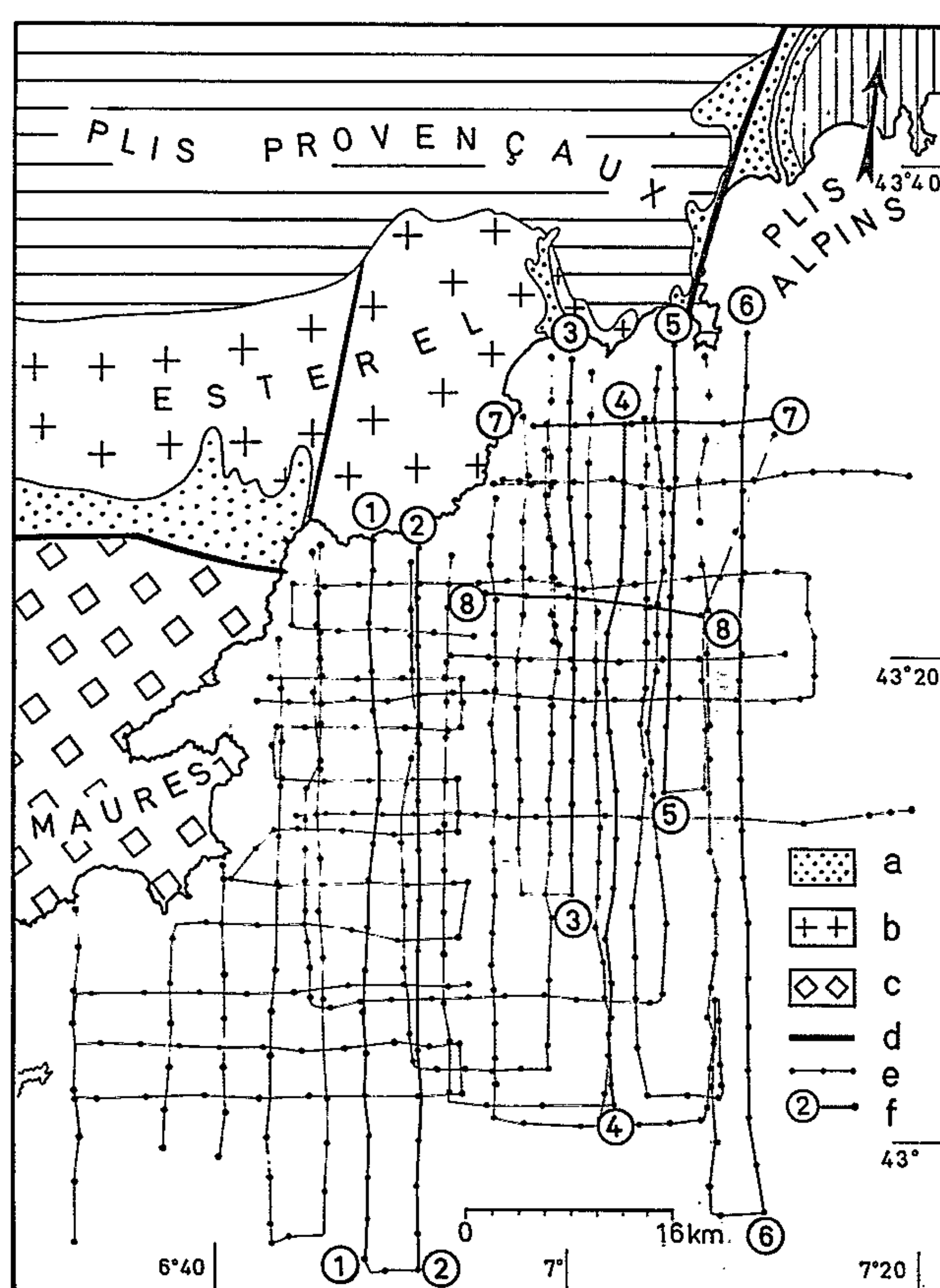


Fig. 1. — Terminaison orientale des Maures et de l'Esterel et tracé des profils sous-marins enregistrés sur le *Catherine-Laurence*.

Figurés : *a*, Pliocène marin affleurant ou caché; *b*, Primaire de l'Esterel; *c*, Primaire des Maures; *d*, failles terrestres principales; *e*, trajet suivi par le *Catherine-Laurence* avec points radar et rana; *f*, profils de la figure 2.

4. Le quatrième type de reliefs sous-marins, à l'Est des Maures, est constitué par des *surfaces d'aplanissement faiblement ondulées* ayant des morphologies très semblables à celles terrestres du massif primaire des Maures.

5. Avant la plaine abyssale (— 2 500 m), des reliefs analogues à ceux des types 3 et 4 disparaissent progressivement dans une *zone d'affaissement*, entre — 2100 et — 2 400 m. Dans cette dernière zone de « *collines péri-abyssales* » enrobées de vase, les carottages et la sismique continue montrent que l'épaisseur de la vase, assez irrégulière, augmente rapidement vers le Sud à partir des talus bordant les zones précédemment décrites. La Note, en cours de publication, sur le magnétisme marin de ce territoire montre

que la *zone affaissée offre une anomalie magnétique très importante* découverte par l'équipe de l'I. P. G. On peut supposer que, sous cette zone, la croûte varie rapidement d'épaisseur. Elle représenterait la terminaison orientale du « microcraton pyrénéoprovençale » ([6]). Les résultats déjà obtenus en Provence par l'équipe de Géophysique de l'E. N. S. ([8]) paraissent en accord avec cette interprétation. Ces ensembles morphologiques sont traversés par les canyons qui reliaient la mer pliocène aux golfes du même âge comme la dépression de l'Argens et celle de la Siagne (*fig.* 2).

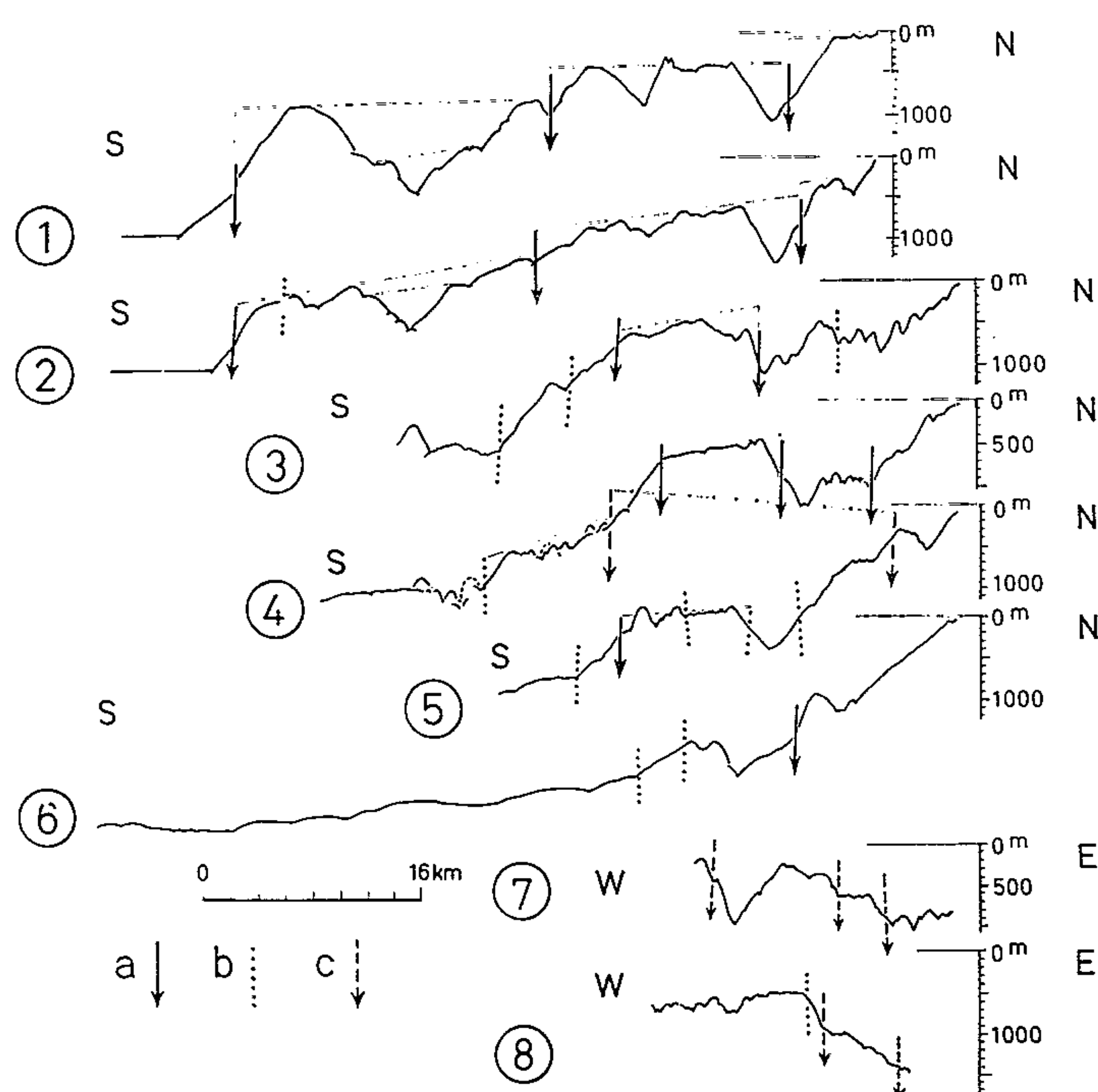


Fig. 2. — Profils sous-marins
Nord-Sud et Est-Ouest correspondant aux trajets (1) à (8) de la figure 1 (H = 6 L).
Figurés : *a*, failles Est-Ouest probables; *b*, failles Est-Ouest possibles; *c*, failles Nord-Sud probables.

Tectonique. — A 1900 m de profondeur, dans le canyon de Cannes, nous avons carotté, sous une faible épaisseur de vases subactuelles, des marnes dures de couleur bleu verdâtre contenant des microfaunes remaniées allant de l'Oligocène jusqu'au Ponto-Pliocène et peut-être même jusqu'au début du Villafranchien. Cette série plio-villafranchienne qui occupe, à l'Est, la baie des Anges ([7]) vient buter, à l'Ouest, contre les reliefs à noyau primaire ou jurassique. On a donc là des failles plio-villafranchiennes dont les plus importantes sont indiquées sur les profils (*fig.* 2). Le bloc jurassique d'Antibes est encadré par deux failles Nord-Sud de ce genre et une Est-Ouest.

La faille sensiblement Nord-Sud délimitant la partie ouest du « bloc d'Antibes » peut être reliée à l'un des accidents de la vallée du Var. Les

travaux du B. R. G. M. (9) montrent que ces failles du Var abaissent de plus de 500 m, le Pliocène et le Villafranchien, dans la basse vallée du Var. Le Villafranchien est, par endroits, fortement redressé [(9), (10)].

Le rejet des failles d'âge plio-villafranchien paraît augmenter dans la partie sous-marine en allant vers le Sud-Est. Dans la vallée du Var, le rejet total est inférieur à 700 m (9); il paraît dépasser 1000 m, au Sud, dans la zone marine affaissée à forte anomalie magnétique. En effet, les reliefs à morphologie terrestre du type 2, 3 et 4 descendent à des profondeurs de plus de 2 000 m sur le bord de la plaine abyssale.

Dans le réseau de failles, nous avons distingué des failles Est-Ouest et Nord-Sud (*fig.* 2). La faille Est-Ouest, dite de Roquebrune, limitant, au Sud, la vallée de l'Argens et celle bordant, au Nord, le golfe de Saint-Tropez paraissent se rejoindre en mer dans le canyon de Saint-Tropez. Ce canyon épouse le trajet de ces failles orthogonales en donnant un coude à angle droit. Ces déviations brusques, observées aussi pour le canyon de Cannes, ne peuvent être expliquées que par une surimposition fluviatile, avant immersion. La phase principale d'érosion terrestre de ce canyon serait donc d'âge miocène (5).

Trois failles Nord-Sud, plus récentes, présentent des abrupts nets qui coupent tous les cycles antérieurs de façon indifférente et décalent les failles Est-Ouest. La plus importante, à la limite orientale du banc du Méjean, se prolongerait au Nord par la faille du Var, citée plus haut et d'âge post-pliocène. Les travaux déjà réalisés permettent de penser que cette faille aurait plus de 60 km, du Nord au Sud. La faille qui passe à l'Ouest de Cannes, dans la région de la Napoule, fait buter la bordure des Maures et de l'Esterel contre un autre bloc comprenant les Iles de Lerins. Les travaux ultérieurs nous permettront de préciser cette première esquisse de grands accidents tectoniques qui étaient inconnus jusqu'à ce jour.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) *Carte du précontinent sous-marin entre Marseille et Antibes* éditée par le Musée Océanographique de Monaco, par J. Bourcart et coll.

(2) « Precision deapth recorder ».

(3) R. Schlich, Ph. Patriat et M. Ronfard, *Cahiers de l'Institut de Physique du Globe*, n° 14, 1965 (en publication).

(4) G. Bellaiche, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1965.

(5) L. Lutaud, *Thèse*, Paris, 1924.

(6) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1962, p. 760-773.

(7) M. Gennesseaux, *Colloques nationaux du C. N. R. S.*, avril 1961, p. 177-181.

(8) Y. Rocard, P. Mechler et C. Allègre, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1962, p. 884-887.

(9) R. Horn, F. Ménard et F. Munck, *Étude géophysique de la basse vallée du Var*, B. R. G. M., mai 1965.

(10) A. F. de Lapparent, *Thèse*, Paris, 1938.

(*Centre de Recherches géodynamiques de Paris,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

HYDROLOGIE. — *Les principales caractéristiques de la répartition de la phase de l'écoulement fluvial en Amérique du Nord.* Note (*) de M. **Vladimir Frolow**, présentée par M. Jean Orcel.

La composante annuelle de l'écoulement fluvial a été calculée à partir des moyennes mensuelles publiées par le Service Fédéral des Eaux du Canada et par le Service Géologique des États-Unis. La méthode de calcul est celle de H. et Y. Labrouste ([1]) et la combinaison complexe utilisée est $S_1 S_2 Z_3 Z_2 (s_1)_{12/2} (s_2)_{12/2}$.

La phase, réalisée par cette composante en juillet 1940, a été relevée sur les graphiques exprimant les résultats des calculs; sa valeur est exprimée en centièmes de l'année. Une carte sur laquelle ont été pointées ces valeurs a permis d'interpréter les courbes d'égale phase, représentées sur la figure accompagnant cette Note. Les courbes y sont tracées de 10 en 10 centièmes de la période annuelle. Les zones de valeur de phase dépassant 60 % portent des hachures croisées et les zones de valeur de phase inférieure à 30 %, des hachures simples.

On remarque tout d'abord que les différences de phase vont jusqu'à l'opposition sur des territoires limités, et dépassent ainsi celles qui peuvent être dues à la vitesse d'écoulement. Il apparaît ensuite que les caractéristiques principales de la répartition sont révélées par le rapprochement avec les formes continentales.

On notera les points suivants :

1° La phase est avancée tout le long de la côte Ouest, avec l'avance la plus grande dans les concavités. Cette précocité cadre tout à fait avec les précédents résultats trouvés pour l'Europe ([2]). Toute la côte Ouest de l'Amérique du Nord est précoce par rapport à la composante annuelle de l'écoulement fluvial. Il existe, cependant, sur d'autres côtes des zones précoces limitées.

2° Sur les côtes Est des Grands Lacs existent des zones d'avance de phases secondaires. Fait déjà constaté pour les lacs de Finlande ([3]) et qui prend maintenant un caractère plus général, dépendant visiblement du même mécanisme qui détermine l'avance de phase sur la côte du Pacifique.

3° La répartition de la phase dans la grande plaine tributaire du Mississipi, comporte un chapelet des zones d'avance de phase le long de la limite Nord de la plaine côtière du golfe du Mexique. Ceci mis à part, la répartition est assez homogène dans tout le reste de ce périmètre. La partie Sud du centre d'avance de phase partant de Galveston, recouvre les lagunes côtières du golfe. C'est là une côte nettement concave et elle est précoce par rapport à la composante annuelle de l'écoulement fluvial. Tout le reste de la côte du golfe ne l'est pas.

4° La plaine côtière de l'Est est le siège d'une zone d'avance de phase associée dans sa disposition générale à la grande concavité de la côte, dont le centre correspond à la racine de la presqu'île de Floride. Ainsi la côte Est est précoce entre la Floride et la Caroline du Nord.

5° La disposition des centres d'avance de phase dans le voisinage de la profonde indentation de la baie de Cheasapeake, et surtout la décroissance de la phase dans la direction du cap Hatteras, permettent de consi-



dérer les côtes de la baie comme précoces. Le retard de la phase entre le cap et les montagnes est très caractéristique. Il procède du même phénomène qu'on constate en Floride : les parties d'un continent s'avançant dans la mer sont associées à des retards de phase de la composante annuelle de l'écoulement fluvial.

6° Les hauts sommets sont associés (sur le flanc Est en général) à des zones de retard de phase importantes, et à des zones d'avance de phase sur leur flanc Ouest et Sud. Cela est la règle partout où il y a exposition directe sur la côte. A l'intérieur des terres (bassin de Le Platte en particulier) un centre d'avance de phase peut exister au Nord où à l'Est des montagnes. Ce phénomène peut dépendre des circulations atmosphériques déterminées par la morphologie intérieure du continent, sans rapport avec les côtes.

Les chaînes principales : les Alléghanis et les Montagnes Rocheuses sont associées à une succession en chapelet de centres d'avance et de retard de phase. Les premiers sont localisés soit sur le piedmont, soit

sur les parties les moins élevées des chaînes, tandis que la place des seconds est sur les sommets les plus hauts et leur voisinage. Il est à regretter que les observations ne couvrent pas la retombée Est de la Sierra Nevada, ainsi que toute la région de la ride médiane des Monts Wansatch.

7° Les régions septentrionales montrent sur toute leur étendue des phases tardives sous l'influence évidente de la latitude. Notons que sur les hautes altitudes aussi (plateau du Mexique, les Montagnes Rocheuses, partie Sud des Alléghanis) le régime de la phase étudiée est comparable au régime septentrional. La même disposition se voit en Floride, située pourtant à une altitude très basse, mais où se fait sentir l'influence retardatrice des marécages.

A la lumière des observations précédentes on peut, semble-t-il, affirmer que la mise en place dans le temps de la composante annuelle de l'écoulement fluvial en Amérique du Nord a toujours une définition par la morphologie du pays, en comprenant sous ce terme non seulement les formes du relief, mais aussi la position de celles-ci par rapport à la côte, de même que leur occupation par les eaux superficielles.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) H. et Y. Labrouste, *Analyse des graphiques résultants de la superposition de sinusoïdes*, Presses Universitaires, Paris, 1943.

(2) V. Frolow, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2311; *voir* aussi *Geofisica pura e applicata*, Milano, 27, 1954.

(3) V. Frolow, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 32.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum national d'Histoire naturelle,*
61, *rue Buffon, Paris,* 5e.)

MYCOLOGIE. — *Sur le Pyrénomycète lichénicole* Pharcidia gyrophorarum *Zopf et la position systématique du genre* Pharcidia *Körber*. Note (*) de Mme **Marie-Claude Janex-Favre**, présentée par M. Roger Heim.

Nos observations sur le *Pharcidia gyrophorarum* confirment l'opinion de R. W. G. Dennis (1962) qui place les Pyrénomycètes du genre *Pharcidia* parmi les Ascoloculaires bituniqués de la famille des Pléosporacées mais estime qu'ils seraient peut-être plutôt apparentés aux Mycosphærellacées. Cela nous conduit à une brève discussion sur la distinction des deux principaux types d'Ascoloculaires bituniqués : *Dothidea* et *Pleospora*, et sur leur valeur phylogénétique.

La position systématique des *Pharcidia* n'est pas encore connue avec certitude : E. Müller et J. A. von Arx (1962) [1] en font des Sphæriales Verrucariacées, donc des Ascohyméniaux unituniqués, mais R. W. G. Dennis (1960) [2] les place parmi les Ascoloculaires bituniqués de la famille des Pléosporacées, en notant qu'on pourrait aussi les rapprocher des Mycosphærellacées, lesquelles diffèrent des Pléosporacées par l'absence de pseudo-paraphyses et la disposition des asques en un bouquet divergent.

En vue de résoudre le problème ainsi posé, nous avons étudié l'ontogénie et les asques du *Pharcidia gyrophorarum* Zopf, qui se développe dans le thalle du Lichen *Gyrophora cylindrica* Dub. Cette étude nous a conduite à envisager un problème phylogénétique dépassant le cadre du simple problème taxinomique abordé.

Le mycélium de cette espèce, visible dans le thalle de l'hôte, est filamenteux, cloisonné et riche en glycogène. Ses périthèces, sphériques, noirs et inclus dans le thalle, s'ouvrent par un ostiole à la surface de celui-ci. Nous en avons suivi le développement sur des coupes à la paraffine (5 μ; fixation au Nawaschine ou au Helly; coloration par l'hématoxyline ferrique, puis l'éosine). Nous avons étudié ses asques et ses spores sur des préparations par écrasement.

Au plus jeune stade étudié (*fig.* 1), l'ébauche des périthèces, totalement incluse dans le thalle *th*, est de forme ovoïde, haute de 60 μ environ, sa plus grande largeur étant de l'ordre de 45 μ. Il s'agit d'une « pyrénosphère » [3], dont la paroi *ppt*, déjà différenciée, est paraplectenchymateuse, avec membranes cellulaires brunes, et dont le contenu est un « carpocentre » hyalin, composé de deux parties : un tissu carpocentral *t* paraplectenchymateux, formé de cellules polygonales, et un jeune appareil sporophytique *s*, constitué par des hyphes courtes, fortement sidérophiles, disposées en un éventail largement ouvert. Cet appareil est inclus dans le tissu carpocentral, dans la moitié inférieure de celui-ci. Autour, on observe que les cellules carpocentrales évoluent en résorbant leurs parois et contractant leur contenu. Au-dessus, dans la moitié supérieure du carpocentre, elles sont plus petites et tendent à prendre un caractère méristématique.

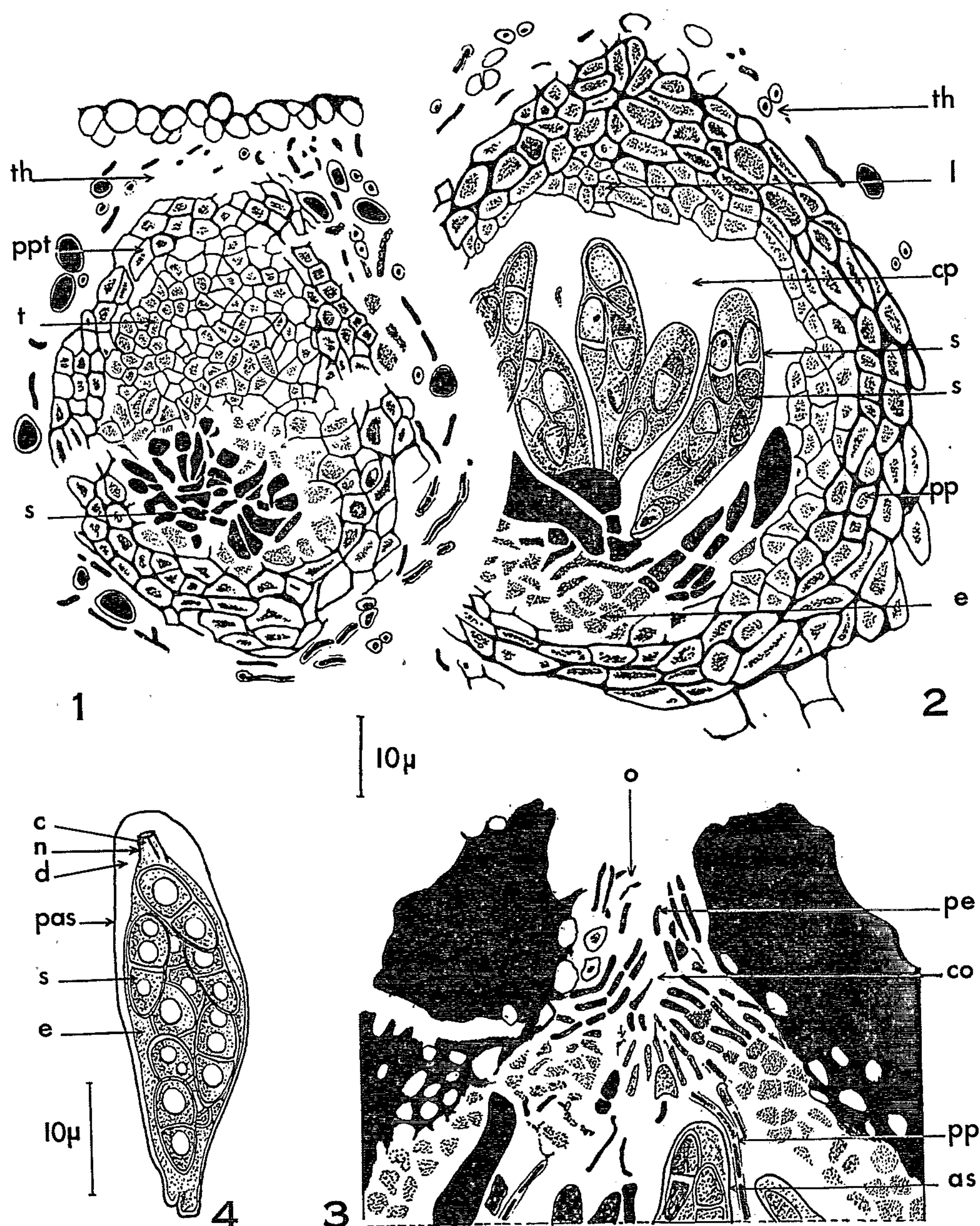


Fig. 1 à 3. — Développement du *Pharcidia gyrophorarum*.
Fig. 4. — Asque du *Pharcidia gyrophorarum* (*voir* le texte).

Plus tard, quand le jeune périthèce atteint 90 µ de haut et 75 µ de large (*fig.* 2), le carpocentre a grossi et s'est creusé d'une locule, qui est la cavité périthéciale *cp*. L'appareil sporophytique, situé sur le fond de cette locule, a produit un bouquet d'asques *s* divergents, 10 environ, qui la remplissent et dans laquelle se forment les ascospores. Il y a eu ainsi résorption de la plus grande partie du tissu carpocentral, qui a sans doute joué le rôle de tissu nourricier pour l'appareil sporophytique et

les asques. Il en subsiste cependant quelques cellules, situées latéralement, contre la paroi, et deux îlots plus importants, l'un dans la partie apicale, formant une « cloche sus-hyméniale » *l*, et l'autre à la base, constituant sous l'appareil sporophytique un petit « ménisque sous-hyménial » *e*. Autour du carpocentre ainsi modifié, la paroi périthéciale *ppt* s'est épaissie et ses cellules ont grossi.

Les transformations qui se produisent ensuite concernent surtout la partie sommitale du périthèce, qui se développe vers la surface et se creuse d'un canal ostiolaire *co*, ouvert au sommet par un ostiole *o* (*fig.* 3). Le périthèce mesure alors 125 μ de haut et 105 μ de large. Dans le canal ostiolaire, la cloche sus-hyméniale produit un système de périphyses *pe*. Dans la cavité périthéciale, entre les asques, elle donne naissance à quelques pseudo-paraphyses *pp*.

Les asques ont une forme allongée et mesurent en moyenne 50 × 15 μ (*fig.* 4). Leur plus grande largeur se situe dans la partie médiane, plus renflée que la partie supérieure, dont le sommet est arrondi, et que la partie inférieure, amincie en fuseau. Leur paroi *pas* est épaisse, mais nous n'avons pas pu distinguer l'exo- et l'endo-ascus. Nous n'avons d'autre part jamais observé le phénomène de « Jack in box », ce qui semble indiquer que ces deux tuniques sont solidement soudées l'une à l'autre, sinon fusionnées en une seule. Au sommet, l'appareil apical est constitué par un dôme apical *d* épais, percé sous l'apex d'une petite chambre oculaire *c*, dans laquelle les colorations au rouge Congo permettent d'observer une nasse apicale bien distincte *n*.

Dans chaque asque se forment huit spores *s* longuement ovoïdes, à bouts arrondis, qui mesurent 15 × 5 μ, et sont cloisonnées en deux cellules légèrement inégales, la supérieure étant la plus large, qui renferment chacune une ou deux grosses gouttelettes huileuses. La paroi sporale est claire. L'épiplasme *e* est riche en glycogène.

De ces observations, conformes aux descriptions des auteurs précédemment cités, et à celles de K. von Keissler (1930) ([5]), mais plus complètes et plus précises, nous pouvons dégager les conclusions suivantes :

1. le *Pharcidia gyrophorarum* est un Pyrénomycète typiquement ascoloculaire, pourvu de pseudo-paraphyses et d'asques du type nassascé. Il doit donc être rangé parmi les Pyrénomycètes Dothidéens, *sensu* M. Chadefaud (1960), et cela contrairement à l'opinion de E. Müller et J. A. von Arx (1962), qui en font une Sphæriale;

2. l'existence transitoire, dans les jeunes périthèces, d'un tissu carpocentral nourricier, puis la disposition des asques en un bouquet divergent, sont semblables à ce qui s'observe dans les périthèces du « type *Dothidea* ». Comme d'autre part les périthèces sont des pyrénosphères produites directement par le mycélium, la ressemblance est surtout grande, non pas avec les *Dothidea* eux-mêmes, mais avec les *Mycosphærella*, qui se

rattachent à ce même type. Mais la présence d'une garniture péri-loculaire (cloche et ménisque), et surtout de la cloche sus-hyméniale productrice de pseudoparaphyses, fait penser aux périthèces du « type *Pleospora* », caractérisés par ces mêmes formations. Ces faits justifient parfaitement l'opinion de R. W. G. Dennis : les *Pharcidia* peuvent être rapprochés à la fois des Mycosphærellacées et des Pléosporacées.

La coexistence, chez les *Pharcidia*, de caractères appartenant l'un aux Mycosphærellacées (asques disposés en un bouquet divergent), l'autre aux Pléosporacées (garniture péri-loculaire avec pseudo-paraphyses) pose un problème évolutif : lequel de ces caractères a la plus grande valeur, du point de vue phylogénétique? Nous pouvons remarquer ici que, pour E. Müller et J. A. von Arx (1962), la présence ou l'absence d'une garniture péri-loculaire ne semble pas avoir cette valeur, puisqu'ils placent à côté des *Mycosphærella*, dépourvus de pseudo-paraphyses, les *Didymella*, qui en possèdent. Ce caractère pourrait alors être polyphylétique, c'est-à-dire ne pas distinguer deux séries fondamentalement différentes de Pyrénomycètes Dothidéens. C'est non pas dès la base de ceux-ci, mais dans chacun des phylums qui les composent, que se seraient diversifiées des formes, les unes du type *Dothidea*, les autres du type *Pleospora*. C'est alors au même phylum que pourraient se rattacher (avec leurs alliés) à la fois les *Mycosphærella*, du type *Dothidea*, et les *Pharcidia*, du type *Pleospora*.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) E. Müller et J. A. von Arx, *Die Gattungen der didymosporen Pyrenomyceten* (*Beiträge zur Kryptogamenflora der Schweiz*, II, 2, 1962).

(2) R. W. G. Dennis, *British Cup Fungi and their Allies*, Ray Society, London, 1960.

(3) Nous employons ici et dans la suite de cette Note la terminologie de M. Chadefaud (1960 et 1965) (4).

(4) M. Chadefaud, *Les Végétaux non vasculaires* (*Cryptogamie*), Masson, Paris, 1960; *Sur le* Coryneum Kunzei *Corda et les organes reproducteurs des Ascomycètes* (*Bull. Soc. Mycol. Fr.*, 81, 1965).

(5) K. von Keissler, *Die Flechtenparasiten* (*Rabenhorst Kryptogamen Flora*, 8, Leipzig, 1930).

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Formations surnuméraires dans les tiges souterraines de l'*Azorella trifurcata Pers. Note (*) de M. **Michel Guyot**, présentée par M. René Souèges.

Apparition d'un périderme médullaire et de plusieurs péridermes locaux; la confluence des diverses assises subéro- phellodermiques peut aboutir à un morcellement du rhizome par l'isolement de groupes de faisceaux; puis un développement anormal du cambium amène la formation de bois et de liber surnuméraires.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit la structure normale des organes végétatifs chez l'*Azorella trifurcata* Pers.

Cette structure peut être profondément perturbée dans les tiges souterraines par le développement anormal de formations subéro-phellodermiques et libéro-ligneuses. Ternetz ([2]) a d'ailleurs également décrit, chez l'*Azorella selago* Hook. f., des anomalies très complexes de la structure anatomique.

Des coupes transversales de rhizomes d'âges différents et qui présentaient extérieurement un aspect plus ou moins normal, nous ont en effet révélé :

1° Une assise subéro-phellodermique médullaire et des assises subéro-phellodermiques locales au voisinage des canaux sécréteurs, des lacunes de gélification et surtout des cordons de fibres périmédullaires (*fig.* 1).

2° Des faisceaux libéro-ligneux en nombre souvent réduit et dont les formations secondaires tendent à entourer chaque portion ligneuse primitive (*fig.* 1, 2 et 3).

L'assise subéro-phellodermique médullaire (*fig.* 1) prend naissance plus ou moins profondément dans la moelle. Elle produit, vers l'intérieur, du suber (*fig.* 1, s. m.) qui isole les cellules médullaires centrales, lesquelles se nécrosent (*fig.* 1, m.), tandis que vers l'extérieur elle donne naissance à un phelloderme (*fig.* 1, ph.) au voisinage duquel les cellules médullaires se recloisonnent abondamment. Ces recloisonnements cellulaires aboutissent à la formation d'une épaisse zone de parenchyme à petites cellules, dépourvues d'oxalate de calcium, (*fig.* 1, z. c. m.) dans laquelle se différencient des canaux sécréteurs (*fig.* 1, c. s.).

Cette formation de liège médullaire est à rapprocher de celles décrites par Hérail ([3]) chez le *Campanula pyramidalis* et le *Phyteuma limonifolium*, et par Holm ([4]) chez le *Balsamocitrus Dawii*. Elle est sans doute en rapport avec un phénomène de cicatrisation lié au développement des racines le long du rhizome.

Les formations subéro-phellodermiques locales qui se développent autour des canaux sécréteurs nécrosés, au voisinage des lacunes de gélification et à la périphérie des cordons scléreux, sont analogues à celles observées par Maheu et Combes ([5]) autour de canaux sécréteurs obstrués (*Ginkgo biloba*), de cellules parenchymateuses décomposées (*Rumex*, *Taxus*) et

d'îlots fibreux (*Cinnamomum Cassia*). De telles formations ont d'ailleurs été décrites plus récemment par Lemesle [(6), (7)] chez quelques Ombellifères classées dans les genres *Hydrocotyle* et *Peucedanum*.

Nous pensons, comme le suggérait Lemesle (6), que ces formations qui apparaissent toujours près de la surface extérieure d'un organe ou au contact d'éléments morts, correspondent à un même phénomène de multiplication et de différenciation cellulaires, qui se produit dans un tissu où se trouve levée une certaine inhibition, normalement exercée par la présence de cellules vivantes [Bünning (8)].

La confluence des diverses assises subéro-phellodermiques qui se développent ainsi à l'extérieur, à l'intérieur du cercle des faisceaux libéro-ligneux et dans les rayons interfasciculaires, peut aboutir à une fissuration longitudinale (*fig.* 1), puis, par l'isolement de groupes plus ou moins nombreux de faisceaux, à un véritable morcellement du rhizome (*fig.* 2 et 3). En outre, dans les tissus interfasciculaires, nous avons pu observer de petits faisceaux libéro-ligneux, de structure concentrique (*fig.* 2, f′ c′), qui sont en relation à un autre niveau avec des faisceaux libéro-ligneux de taille normale.

Cette dispersion des éléments conducteurs, qui évoque le type dispersé (*corpus lignosum diffractum*) de Pfeiffer (9), est accompagnée d'un développement anormal du cambium libéro-ligneux qui, au niveau de chaque faisceau, s'incurve vers le pôle ligneux et finalement entoure complètement chaque massif ligneux en s'étendant de proche en proche dans les tissus interfasciculaires et circummédullaires. Ce cambium produit vers l'extérieur du liber constitué de tubes criblés et de parenchyme avec des canaux sécréteurs, puis vers l'intérieur un bois surnuméraire (b. s. n.) constitué en majeure partie de parenchyme et de quelques files de vaisseaux. L'arc fasciculaire s'élargit progressivement et de nouveaux éléments conducteurs se différencient au contact des éléments de bois et de liber préexistants et en face des pôles ligneux (*fig.* 2 et 3).

Chaque faisceau tend ainsi à prendre une structure concentrique, axiale, dans laquelle le massif ligneux primaire est complètement entouré de formations secondaires, ce qui correspond au type divisé (*corpus lignosum divisum*) défini par Pfeiffer (9) et signalé par Boureau (10) dans divers autres genres d'Ombellifères. Un tel faisceau peut être complètement isolé et présenter un diamètre comparable à celui d'un axe normal (*fig.* 3); il est alors entouré d'un cylindre cortical secondaire formé de phelloderme renfermant des canaux sécréteurs et de liège produits par une assise subéro-phellodermique continue.

On observe dans ce cas une sorte de régulation qui aboutit à redonner une symétrie axiale à l'organe dont la structure paraît alors davantage apparentée à celle d'une racine qu'à celle d'une tige.

Les faisceaux concentriques de l'*Azorella trifurcata* peuvent être rapprochés, d'une façon générale, de certaines formations inverses décrites

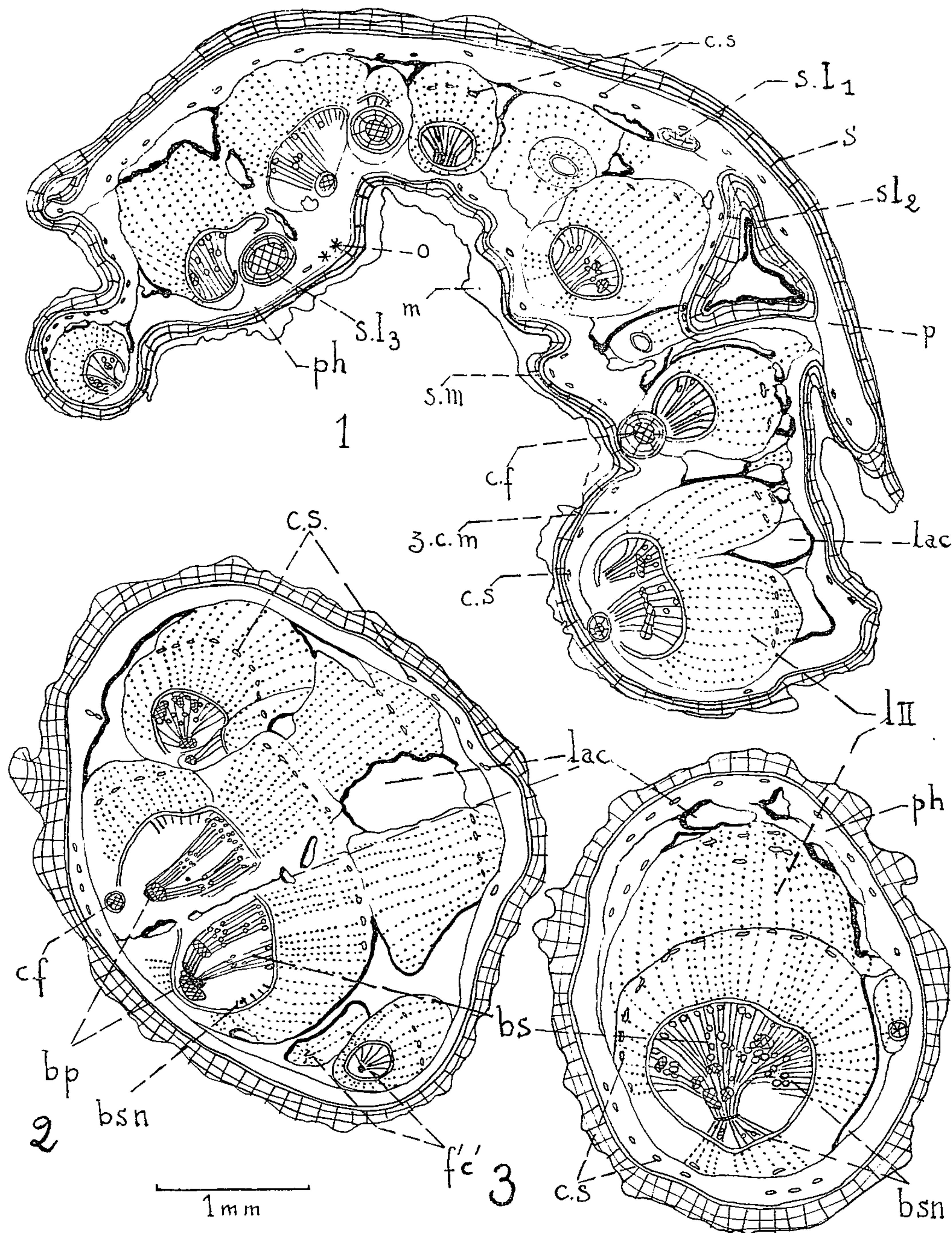


Fig. 1. — Coupe d'un rhizome fissuré
montrant l'apparition des différentes formations surnuméraires.
Fig. 2 et 3. — Coupe de deux portions du rhizome morcelé.

m., moelle; z. c. m., zone circummédullaire riche en recloisonnements cellulaires; o., macle d'oxalate de calcium; c. f., cordon sclérenchymateux; b. p., bois primaire; b. s., bois secondaire; b. s. n., bois surnuméraire; l. II, liber secondaire; c. s., canal sécréteur; p., péricycle; ph., phelloderme; f′ c′, faisceau surnuméraire concentrique; lac., lacune; s. l_1, suber local autour d'un canal sécréteur; s. l_2, suber local autour d'une lacune; s. l_3, suber local autour d'un cordon sclérenchymateux; s. m., suber médullaire; s, suber péricyclique.

dans les tiges de Dicotylédones [Hérail (3)] et plus particulièrement des faisceaux inverses observés par Dangeard (11) dans le genre *Acanthophyllum* et par nous-même dans des souches de diverses Caryophyllacées. Leur développement est par ailleurs identique à celui des faisceaux concentriques décrits par Debraux (12) dans des feuilles isolées en survie.

Comme dans le cas des formations subéro-phellodermiques locales, c'est dans les cellules parenchymateuses voisines du bois, tissu mort, que s'étend le cambium libéro-ligneux fasciculaire qui finalement entoure complètement le massif ligneux. Nous retrouvons nettement ici une levée d'inhibition qui entraîne la formation d'une zone cambiale de caractère embryonnaire au niveau de laquelle est induite la différenciation d'éléments ligneux et libériens, en accord avec les conceptions de Bünning (8).

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) R. Lemesle et M. Guyot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 509.
(2) Ch. Ternetz, *Bot. Z.*, 1902, p. 1.
(3) J. Herail, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 7e série, 2, 1885, p. 203-310.
(4) T. Holm, *Amer. J. Sc.*, 18, 1929, p. 505-508.
(5) J. Maheu et R. Combes, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 4e série, 54, no 7, 1907, p. 429-442.
(6) R. Lemesle, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 5e série, 75, 1928, p. 270-279.
(7) R. Lemesle, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 98, 1959, p. 86-96.
(8) E. Bunning, *Surv. biol. Progr.*, 2, 1952, p. 105-140.
(9) H. Pfeiffer, cité par Ed. Boureau (10).
(10) Ed. Boureau, *Anatomie végétale*, 3, P. U. F., 1957.
(11) P. A. Dangeard, *Le Botaniste*, 1re série, 1889, p. 194-205.
(12) G. Debraux, *Thèse* Poitiers, 1951.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Botanique, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude, à l'aide du test* Allium, *de l'influence de divers constituants de la levure de bière sur l'action mitoclasique de la colchicine. Protection exercée par un mélange de vitamines du groupe B.* Note (*) de M. **Guy Deysson** et Mlle **Monique Delage**, présentée par M. Roger Buvat.

Nous avons montré, dans une Note précédente (1), qu'un extrait aqueux de levure officinale est capable d'empêcher totalement la colchicine de manifester ses propriétés mitoclasiques sur les cellules méristématiques radiculaires d'*Allium sativum* L. à la condition d'avoir été administré en traitement préalable. La présente Note est consacrée aux essais effectués en vue d'identifier le ou les composés responsables de cette action. Dans ce but, nous avons étudié, dans les mêmes conditions que précédemment, l'influence exercée par un certain nombre de constituants connus de la levure de bière [*cf.* (2), (3)] : l'acide ribonucléique, divers acides aminés et les vitamines du groupe B. Rappelons que nos expériences sont conduites de la manière suivante : traitement de 24 h par l'antagoniste présumé à la plus forte concentration permettant la continuation de l'activité mitotique et, éventuellement, à des concentrations plus faibles; traitement de 1 h par la colchicine à 0,015 % puis retour sur l'antagoniste présumé. Les racines d'autres bulbes de même origine subissent des traitements parallèles, de même durée, par la colchicine seule ou par l'antagoniste présumé, seul, l'action du second composé étant remplacée par un séjour dans le liquide de Knop dilué au demi. Des prélèvements sont faits pour examen cytologique de contrôle avant et immédiatement après l'action de la colchicine. L'étude de l'influence exercée sur l'apparition et la disparition de l'effet mitoclasique est faite 2, 3, 4 et 24 h après la fin du traitement par la colchicine.

A. *Influence de l'acide ribonucléique (RNA).* — L'existence d'une interaction *in vitro* entre le RNA et la colchicine a été établie dès 1943 (4). Nous avons préparé une solution de RNA de levure à 0,1 % ajustée à pH 5,8. Cette concentration correspond théoriquement à celle de l'extrait de levure dilué au 1/5; elle est sans influence sur l'activité mitotique dans les conditions de nos expériences et ne diminue pas non plus l'intensité de l'action mitoclasique de la colchicine, comme le montrent les résultats suivants :

	En absence de RNA.	En présence de RNA.
Pourcentage de métaphases normales :		
2 h après l'action de la colchicine	21	25
3 h après l'action de la colchicine	51	59

B. *Influence de divers acides aminés.* — Nous avons étudié l'influence des acides aminés suivants, qui sont parmi les plus abondants dans la levure de bière ([2]) : arginine, lysine, acide glutamique. L'action de la cystéine et du glutathion a été également envisagée mais les résultats obtenus seront rapportés ultérieurement.

L'arginine a été utilisée à la concentration de 0,015 % et la lysine à celle de 0,182 % : aucune modification de l'activité mitoclasique de la colchicine n'a été observée sous l'influence de ces deux composés.

L'acide glutamique a été utilisé aux concentrations de 0,030 et 0,015 %. Son influence sur l'action de la colchicine est très faible; cependant, dans plusieurs expériences, il a légèrement favorisé le retour à la normale après cette action comme le montrent les résultats suivants :

	En absence d'acide glutamique.	En présence d'acide glutamique.
Pourcentage de métaphases normales :		
2 h après l'action de la colchicine	3	2
3 h après l'action de la colchicine	37	53

C. *Influence des vitamines du groupe* B. — Un mélange contenant les principales vitamines du groupe B dans des proportions correspondant à celles de la levure ([3]) a été préparé extemporanément à partir de solutions mères stérilisées par filtration. Sa composition est la suivante (pour 100 ml) : thiamine, 8 mg; riboflavine, 3 mg; amide nicotinique, 45 mg; chlorhydrate de pyridoxine, 3 mg; pantothénate de calcium, 8,16 mg; acide folique, 2,5 mg; biotine, 0,111 mg. Ce mélange a été dilué au dixième de telle manière que la teneur en vitamines corresponde à 10 g de levure sèche pour 100 ml. Utilisé selon le protocole expérimental décrit précédemment, il a exercé une action protectrice nette bien que non totale vis-à-vis des propriétés mitoclasiques de la colchicine.

Deux heures après l'action de la colchicine, alors que, normalement, les métaphases sont presque toutes des stathmocinèses, on constate que celles-ci sont très rares en présence du mélange de vitamines. Dans une forte proportion des métaphases, la disposition des chromosomes en plaque équatoriale est plus lâche que chez les témoins; bien qu'il soit probable que la montée des chromosomes aux pôles se produise normalement dans ces cellules, nous les distinguerons, dans les comparaisons numériques qui vont suivre, des métaphases rigoureusement normales ayant une plaque équatoriale très régulièrement constituée.

Trois heures après l'action de la colchicine, l'effet mitoclasique est encore presque aussi intense en l'absence de vitamines, tandis qu'en leur présence il est presque nul. Enfin, 4 h après l'action de la colchicine, la proportion des mitoses normales, encore très réduite en l'absence des vitamines, est voisine de 100 % en leur présence.

Le tableau suivant résume les valeurs numériques obtenues.

	Pourcentage de métaphases rigoureusement normales (*a*), de métaphases dites « lâches » (*b*) et de stathmométaphases (*c*).					
	en absence de vitamines.			en présence de vitamines.		
	a.	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*
2 h après l'action de la colchicine.........	5	36	59	28	60	12
3 h » »	11	54	35	46	50	4
4 h » »	30	61	9	82	18	0

D'autres expériences ont été faites en utilisant une concentration deux fois plus forte du mélange de vitamines. Bien que des numérations détaillées n'aient pas été pratiquées, on peut en conclure que la protection obtenue paraît légèrement supérieure : après action de la colchicine, il n'est apparu qu'une très faible proportion de stathmocinèses.

En conclusion, l'action protectrice exercée par un extrait de levure de bière vis-à-vis de l'action mitoclasique de la colchicine est due, pour la plus grande part, aux vitamines du groupe B qu'il renferme.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) G. Deysson et M. Delage, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4490.

(2) A. H. Cook, *The Chemistry and Biology of yeasts*, 1 *volume*, *Acad. Press*, New York, 1958.

(3) R. Jacquot et P. Birolaud, *Techn. Pharm.*, 6, 1958.

(4) F. Vles et T. Tatar-Goldberg, *C. R. Soc. Phys. biol.*, 17, 1943, p. 30.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire de la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

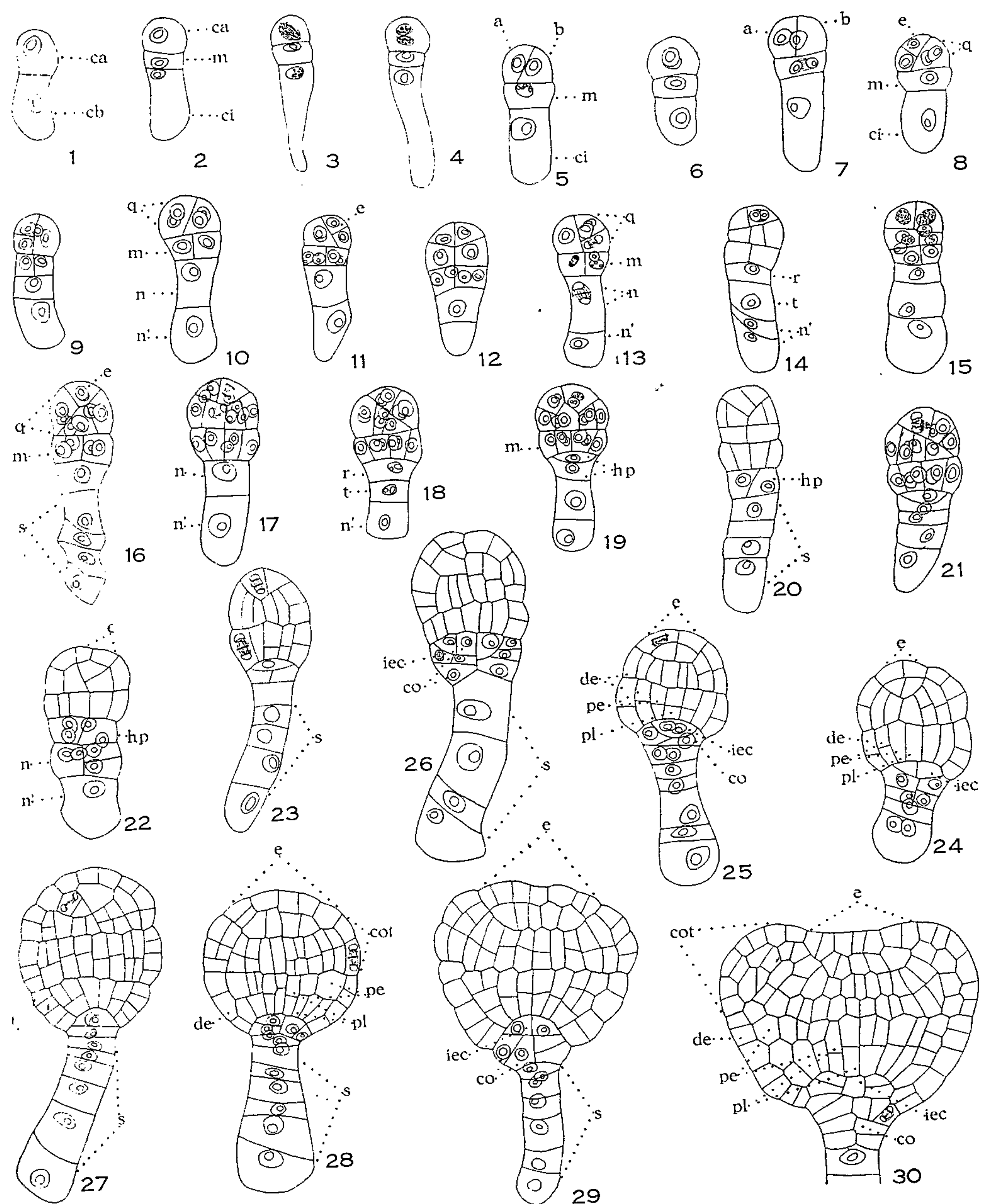
EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Rosacées. Développement de l'embryon chez les* Geum rivale *et* Geum reptans. Note (*) de MM. **Marc Juguet** et **André Lebègue**, présentée par M. René Souèges.

Les lois fondamentales du développement de l'archétype du *Geum urbanum* L. définissent l'embryogenèse du *Geum rivale* L. et du *Geum reptans* L. ce qui confirme l'homogénéité fondamentale des Rosacées herbacées. Le milieu n'apparaît influencer que les variations secondaires du développement portant, chez ces espèces, sur le mode de segmentation de l'hypophyse et la morphologie du suspenseur.

Des 50 espèces du genre *Geum* (Rosacée Potentillée), seul le *Geum urbanum* L. a, jusqu'à présent, fait l'objet d'une étude embryologique complète. Son développement a été suivi en 1923 par R. Souèges qui définit à cette occasion un nouveau type embryonomique ([1]) qu'il retrouve chez le *Potentilla reptans* L. ([2]) et un *Fragaria* de culture ([3]). En 1952, par l'examen de 12 genres et 16 espèces de Rosacées, A. Lebègue jette les bases d'une étude d'embryologie comparée dans la Famille en démontrant particulièrement l'homogénéité fondamentale des Rosacées herbacées ([4]). Désirant vérifier l'ampleur des variations qui pourraient s'observer chez des espèces vivant dans des conditions écologiques très différentes, nous avons suivi l'embryogenèse de deux *Geum* récoltés en station naturelle montagnarde : le *Geum rivale* L. recueilli dans le Puy de Dôme et le *Geum reptans* L. des éboulis alpins d'altitude.

Chez le *G. rivale*, la cellule basale *cb* du proembryon bicellulaire se divise la première, engendrant par une mitose verticale une cellule médiane *m* origine de la partie hypocotylée et une cellule inférieure *ci* (*fig.* 2). La cellule apicale se partage ensuite par une cloison oblique qui sépare deux blastomères juxtaposés *a* et *b* (*fig.* 5). On obtient ainsi une tétrade de la catégorie B_2. Les deux blastomères supérieurs de la tétrade se segmentent : *a* par une paroi oblique normale à celle qui sépare *a* de *b* et *b* par une paroi verticale méridienne (*fig.* 8, 9 et 11). Ces cloisonnements aboutissent à la formation des quadrants. Celui du sommet constitue l'épiphyse *e*. Il est à l'origine du point végétatif de la tige. Les trois autres quadrants sous épiphysaires engendrent les cotylédons et des éléments du cylindre central de la tige. Pendant ce temps, des cloisons verticales méridiennes séparent la cellule *m* en quatre éléments circumaxiaux (*fig.* 9 à 12). Après la formation des quadrants, mais le plus souvent avant la segmentation des deux premiers blastomères issus de *m*, la cellule inférieure *ci* prend une paroi horizontale délimitant deux éléments superposés *n* et *n'* (*fig.* 9 à 12). Au niveau des quadrants, l'épiphyse se divise en quatre cellules circumaxiales qui se segmentent ensuite tangentiellement formant l'épiderme de la région épiphysaire (*fig.* 17, 23 et 25). La cellule

fille de *a*, sœur inférieure de l'épiphyse se divise, soit par une paroi tangentielle (*fig.* 13) qui délimite ainsi le premier élément du dermatogène des cotylédons, soit par une membrane verticale méridienne perpendiculaire aux cloisons déjà formées (*fig.* 16). Les deux blastomères fils de *b* se



Geum rivale L. — Fig. 1 à 30 : Embryogénie. — *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules filles de *cb*; *a* et *b*, cellules filles de *ca*; *q*, quadrants; *e*, épiphyse; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *r* et *t*, cellules filles de *n*; *hp*, hypophyse; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe; *cot*, cotylédon; *s*, suspenseur (G × 290).

segmentent le plus souvent tangentiellement (*fig.* 19). Dans l'étage *m*, des segmentations verticales méridiennes délimitent d'abord le dermatogène (*fig.* 17 à 21), puis, dans la région profonde, s'individualisent, par de nouveaux cloisonnements verticaux, le périblème et le plérome (*fig.* 22, 23 et 24). La cellule *n* se cloisonne horizontalement, donnant ainsi deux éléments superposés *r* et *t* comme on peut le suivre dans les figures 13, 14 et 18. La cellule supérieure issue de cette mitose donne l'hypophyse (*fig.* 14 et 18). Cependant *n* semble pouvoir donner directement une cellule hypophysaire, comme l'indiquerait la figure 15. L'hypophyse se cloisonne ensuite obliquement (*fig.* 20), verticalement (*fig.* 26), ou, le plus souvent, en verre de montre. Cette division isole les initiales de position de l'écorce *iec* et les initiales de la coiffe. Cette dernière provient aussi, en partie, de cloisonnements péricIines des assises inférieures du dermatogène de l'hypocotyle (*fig.* 30). On note parfois la différenciation de quadrants hypophysaires (*fig.* 22). L'étage *n* engendre quelques cellules qui participent à la formation d'un suspenseur relativement court et parfois assez massif par cloisonnements verticaux comme on peut le constater dans les embryons figurés en 22 et 24.

Nous avons rencontré chez le *Geum rivale* L. deux cas de polyembryonie. Les polyembryons sont à un stade voisin de la tétrade et l'embryon supplémentaire provient du développement d'une synergide.

Le *Geum reptans* L. présente une embryogenèse identique dans ses grandes lignes à celle du *Geum rivale* L. L'hypophyse provient le plus souvent de la cellule fille supérieure de *n*. Elle se cloisonne en verre de montre, mais nous avons assisté à l'individualisation des initiales de position de l'écorce après cloisonnement oblique, ce qui n'avait pas encore été observé chez les Rosacées herbacées.

Il ressort de notre étude que les caractères fondamentaux du développement embryonnaire du *G. rivale* et du *G. reptans* ne diffèrent pas, dans leurs grandes lignes, de ceux du *G. urbanum*; ce qui confirme tout d'abord l'homogénéité embryologique fondamentale des Rosacées herbacées. En second lieu, le milieu, même assez rigoureux, n'apparaît influer aucunement sur les lois profondes du développement qui restent régulières et constantes. Par contre, il n'en est pas de même s'il s'agit de variations secondaires. Nous avons pu observer, chez le *G. rivale*, les quatre processus de segmentation hypophysaire rencontrés chez les Rosacées : en verre de montre, par quadrants, par segmentation oblique ou verticale, ce qui n'avait jusqu'ici jamais été signalé simultanément chez aucune Rosacée Potentillée. Enfin, chez le *G. rivale* comme chez le *G. reptans*, la morphologie des suspenseurs peut être très variable, longs ou courts, filamenteux ou massifs, pour des stades d'évolution identiques; toutes variations secondaires du

développement qui se trouvent en rapport, semble-t-il, avec les variations du milieu.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 1070 et 1197; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 70, 1923, p. 645-660.

(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1972.

(3) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 82, 1935, p. 458-461.

(4) A. Lebègue, *Ann. Sc. nat.*, Bot., 2e série, 13, 1952, p. 1-160.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Lille* :
Laboratoire de Botanique du Collège Scientifique Universitaire,
33, *rue Saint-Leu, Amiens, Somme.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Cultures de tissus d'origine unicellulaire : rendement de la mise en culture.* Note (*) de M. **Albert Lutz**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'analyse des propriétés cellulaires par la mise en culture expérimentale de cellules isolées n'étant valable qu'en cas de très bon rendement de cette technique, on fait l'étude spéciale de ce rendement : il atteint 40 % si on fait le prélèvement à la période de croissance optimale, 70 % si on stimule préalablement cette croissance par un milieu activateur.

Pour analyser les propriétés de chacune des cellules d'une culture de tissu, nous nous sommes adressés à la souche anergiée de *Nicotiana tabacum* L. Ses particularités ont guidé notre choix : structure friable permettant l'isolement de cellules, diversité histologique, caractère tumoral.

Un tel problème ne pouvait être résolu que par la culture de cellules isolées. Nous l'avons abordé ([1]), mais une analyse précise nécessitait l'obtention d'un rendement important. Lors d'une publication antérieure ([2]), nous avons annoncé les possibilités d'aboutir à ce résultat. Cette Note a pour but de définir les conditions permettant d'avoir, suivant la nature des problèmes envisagés, deux types de rendements.

Mise en culture de cellules isolées. — Les cellules sont isolées sous microscope à l'aide d'une micropipette ([3]), à partir de souches tissulaires entretenues sur un milieu gélosé. Elles sont placées au voisinage de cultures-nourrices repiquées une semaine auparavant dans une boîte de Petri (la figure 1 indique la position des cellules par rapport à ces nourrices). Ces boîtes sont obturées par un ruban adhésif et installées dans une salle à éclairage artificiel ou règne une température de $25 \pm 2^{\circ}$.

Problèmes histologiques. — Pour effectuer l'analyse histologique de cultures issues de cellules uniques, il est indispensable d'utiliser un milieu nutritif très simple ne contenant, en particulier, pas d'auxine. Le seul employé pour toutes les expériences avait la composition suivante : solution minérale de Knop diluée de moitié, gélose, saccharose (3,5 %) et vitamine $B_1 (10^{-6})$. Le nombre de nourrices a été fixé à 5, leur âge de mise en culture sur boîte de Petri à huit semaines. Nous verrons l'intérêt de ce choix lors d'une prochaine communication. Le seul facteur important susceptible alors d'intervenir dans la valeur du rendement, était l'âge des cultures servant à l'isolement de cellules. L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le tableau ci-dessous :

Age des cultures (en semaines)....	1	2	3	4	5	6	8
Rendement (%)...............	26	38	40 à 45			27	26

Il a fallu isoler plus de 6 000 cellules pour aboutir à une telle valeur moyenne de rendements.

Problèmes tumoraux. — En abordant l'analyse des propriétés tumorales des cellules, nous avons pu lever les restrictions précédentes, c'est-à-dire enrichir le milieu nutritif. Cellules isolées et nourrices furent ainsi placées sur le milieu de base précédemment décrit auquel furent ajoutés seuls ou associés : acide indolacétique (AIA), acide naphtylacétique (ANA), acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D), cinétine, lait de coco, extrait de levures. De ces essais nous retiendrons :

— milieu de base + ANA : rendement sans changement;

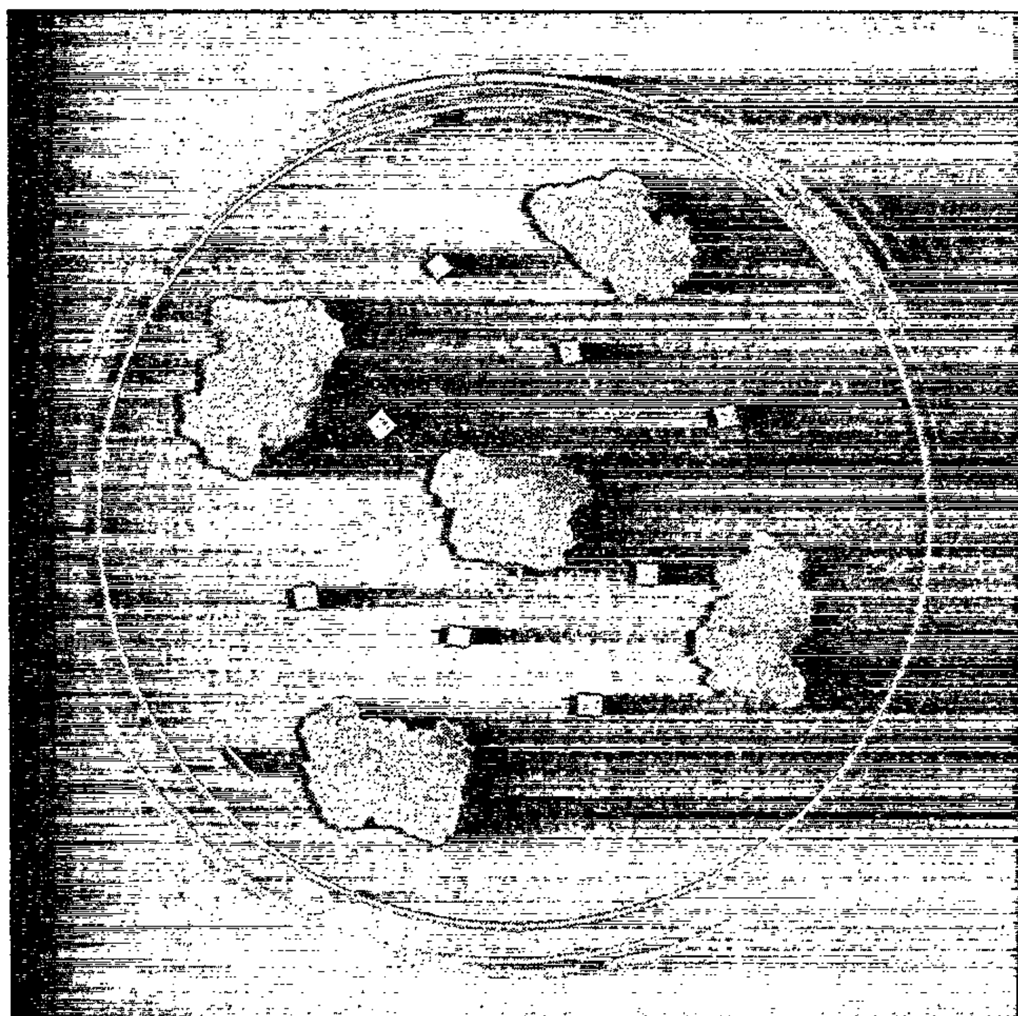


Fig. 1. — Disposition des cultures-nourrices et des cellules isolées; la présence de ces dernières est concrétisée par des carrés de papier.

— milieu de base + cinétine et AIA : rendement très faible (5 à 8 %);

— milieu de base + lait de coco et 2.4-D : rendement proche de 50 %, mais surtout obtention plus rapide de clones, c'est-à-dire maintien moins prolongé de la culture-nourrice dont le renouvellement nécessite le transfert mensuel de la cellule en voie de prolifération (*fig.* 2).

Devant ces résultats peu encourageants, nous nous sommes intéressés aux cultures utilisées pour effectuer les isolements. Nous avons pensé qu'en les plaçant sur un milieu provoquant une croissance rapide, nous augmenterions les chances d'isoler le maximum de cellules en pleine vitalité. Le milieu mis au point par Murashige et Skoog [4], répondit parfaitement à nos exigences; la souche anergiée de Tabac s'y développe rapidement et sa friabilité s'accentue. Nous avons prélevé des cellules à partir de cultures âgées de trois semaines et ayant subi huit passages sur ce milieu. Trois lots de 200 cellules furent placés entre cultures-nourrices

dans des boîtes de Petri contenant un milieu simple sans auxine. Les rendements obtenus furent de 68, 72 et 66 %, donc de l'ordre de 70 %.

Conclusion. — Lorsqu'on emploie un milieu très simple en présence de cultures-nourrices, il est possible d'obtenir un rendement considérable puisqu'il peut atteindre 40 % si l'âge des cultures servant à l'isolement est de trois à cinq semaines, période durant laquelle on prélève le plus de cellules jeunes. Les cultures âgées ou fraîchement repiquées conduisent à des rendements plus faibles. Ces constatations nous ont incité à employer



Fig. 2. — Cellule isolée en voie de prolifération, accompagnée de sa culture-nourrice.

le milieu de Murashige et Skoog qui favorise la croissance homogène et rapide de la souche tissulaire étudiée et permet ainsi de prélever le maximum de cellules en bonnes conditions physiologiques. Un milieu simple suffit ensuite pour aboutir à un rendement voisin de 70 %, les cultures-nourrices apportant les substances inconnues, nécessaires à la division cellulaire.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) A. Lutz, *Mém. Soc. bot. Fr.*, 110, 1963, p. 102-103.
(2) A. Lutz, *Rev. Cytol. et Biol. vég.*, 27, 1964, p. 221-224.
(3) A. Lutz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2676.
(4) T. Murashige et F. Skoog, *Physiol. Plant.*, 15, 1962, p. 473-497.

(*Institut de Botanique, 7, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin*
et *Centre de Recherches nucléaires,*
5, rue du Loess, Strasbourg-Cronenbourg, Bas-Rhin.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des rayons X sur la croissance des cellules de tissus de Topinambour cultivés* in vitro. Note (*) de

Mme **Geneviève Spanjersberg**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les rayons X inhibent la croissance des cellules de Topinambour. Cette action inhibitrice est maximale au moment de la mise en culture, elle diminue avant que les cellules aient commencé à s'accroître et devient très faible lorsque la croissance a débuté.

Lorsqu'on cultive des fragments de tissus de Topinambour dans un milieu contenant une dose convenable d'acide naphtalène acétique (10^{-6} à 10^{-5}), les cellules de leurs régions périphériques s'accroissent considérablement [Gautheret ([1])]. La lumière exalte ce phénomène, mais d'une manière moins marquée que dans le cas de la rhizogenèse. L'acide gibbérellique favorise également cet accroissement des cellules [Gautheret ([2]), Spanjersberg et Gautheret ([3])]. La présence de glucose semble nécessaire.

On sait, d'autre part [Narayanaswamy ([4])] que la néoformation de racines par des tissus de Topinambour cultivés *in vitro*, peut être inhibée par des doses convenables de rayons X. Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence des rayons X sur la croissance des cellules de tissus de Topinambour cultivés *in vitro*.

Nos essais ont été réalisés avec des rhizomes de la variété Violet de Rennes. Le milieu utilisé était constitué par la solution minérale de Heller additionnée de gélose (1 %), de glucose (4 %) et d'acide naphtalène acétique (10^{-6}). Le nombre des cultures de chaque lot était de 24 environ. Les cultures étaient placées à 26°, à une lumière continue de 600 lx (tube Mazda Fluor T.F. 40 W. blanc Super).

Une première série d'essais a consisté à irradier des fragments de 700 mg cultivés sur un milieu renfermant de l'acide naphtalène acétique (10^{-6}), aux doses de 500, 1000 et 2 000 rœntgens (r), au moyen d'un tube à rayons X de 250 kV et 12 mA dont les radiations étaient filtrées par 2 mm d'aluminium et 0,3 mm de cuivre. La distance à la source étant de 40 cm, l'intensité du rayonnement était environ 100 r/mn.

Les explantats furent soumis à l'irradiation avant et 8 jours après la mise en culture, selon la méthode utilisée par Narayanaswamy ([4]), au cours de ses recherches sur la rhizogenèse. La mesure de l'intensité de la croissance des cellules a été faite 25 jours après l'ensemencement, en pesant le tissu mou, gorgé d'eau (tissu hyperhydrique) formé par les cellules accrues à la périphérie des explantats. Le tableau I qui résume les résultats obtenus montre que les rayons X agissent d'une manière nuancée sur l'accroissement des cellules. A 500 r, on enregistre une stimulation de la croissance. Pour 1000 r, on observe également une stimulation de la croissance à condition que l'irradiation n'ait lieu qu'après 8 jours de culture.

Si l'application des rayons X est effectuée aussitôt après l'isolement des explantats, ceux-ci inhibent au contraire l'accroissement des cellules. Enfin, des doses de l'ordre de 2 000 r sont complètement inhibitrices. Il semble donc que la sensibilité des tissus à l'égard des rayons X diminue au cours de la culture.

TABLEAU I.

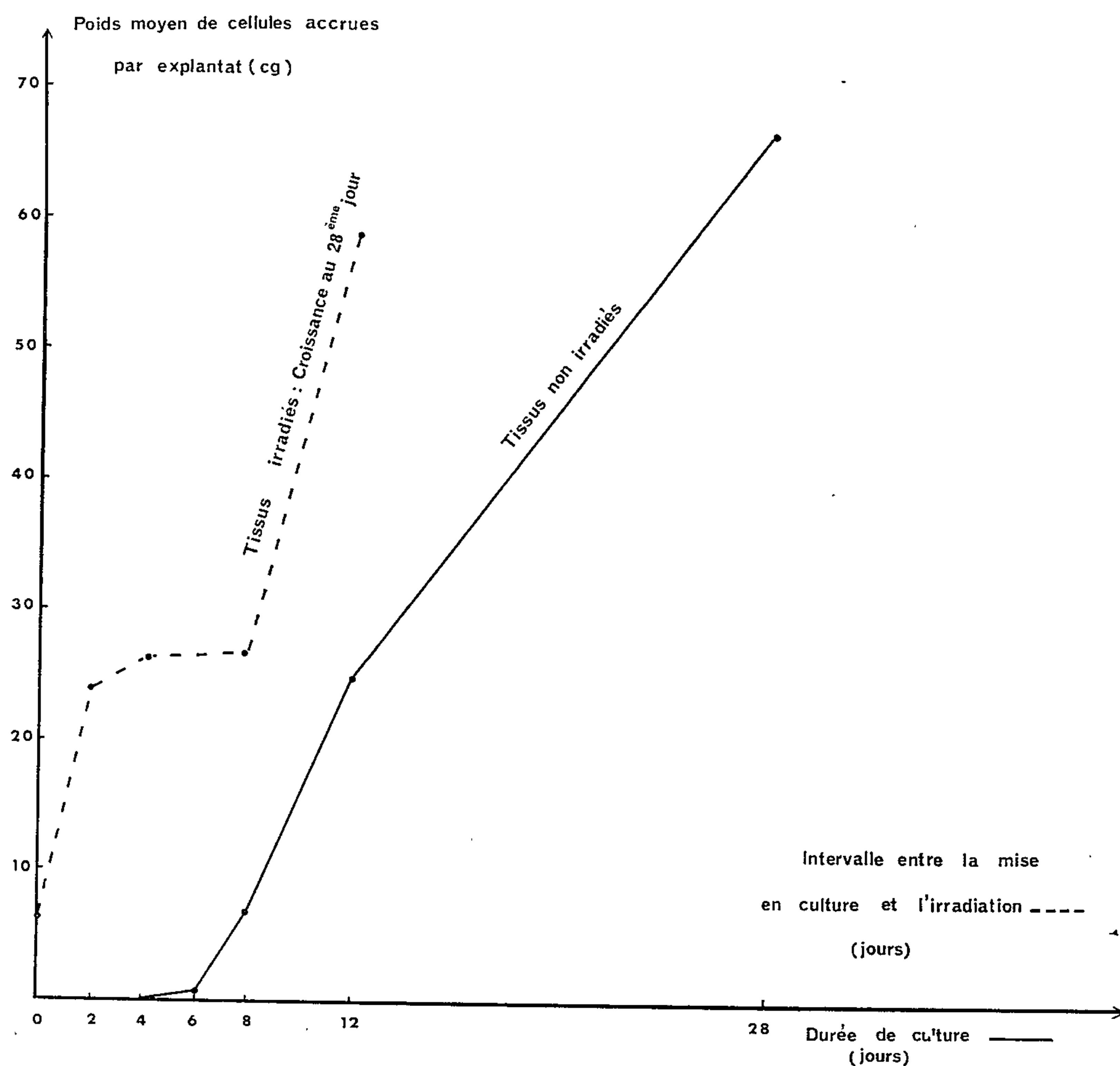
Poids moyen, par explantat, des cellules ayant manifesté un phénomène de croissance.

Doses de rayons X (rœntgens).	Moment de l'irradiation. Ensemencement (cg).	Après 8 jours de culture à la lumière à 26° (cg).
500 r	78,9	73,2
1 000 r	21,2	75,3
2 000 r	7,4	31,5
Témoin non irradié	48,3 cg	

Nous avons entrepris d'approfondir cette question en irradiant des tissus (1 500 r), au moment de l'ensemencement et 2, 4, 6, 8 et 12 jours après la mise en culture. A chaque lot de cultures irradiées, correspondait un lot témoin, non irradié, cultivé dans les mêmes conditions c'est-à-dire à la lumière continue à une température de 26°. Les phénomènes de croissance cellulaire manifestés par les tissus irradiés furent évalués au bout de 28 jours de culture : à ce moment-là, toute croissance avait cessé. La quantité des cellules accrues des cultures témoins a été déterminée par pesée aux différentes époques d'irradiation. De cette manière, nous pouvions savoir le degré de croissance atteint par les explantats au moment de chaque irradiation.

Les résultats ont été exprimés sous forme graphique (*figure*). Nous avons indiqué, d'une part, le degré d'accroissement des explantats au moment de chacune des applications de rayons X (courbe en trait plein) et, d'autre part, la croissance obtenue au bout de 28 jours avec des explantats ayant été traités alors qu'ils avaient atteint divers degrés de croissance (courbe en tirets). On peut voir que, dans le cas des tissus non irradiés, l'accroissement des cellules a débuté au 6ᵉ jour de la culture et qu'il était pratiquement terminé lors de la dernière épreuve, au bout de 28 jours. On constate d'autre part, que la dose de 1 500 r a toujours inhibé la croissance des cellules. Cette inhibition était presque complète lorsque l'application avait lieu au moment de l'ensemencement et la sensibilité des tissus diminuait ensuite bien que le phénomène de croissance ne se soit pas encore manifesté (comparer les deux courbes). Enfin, lorsque les cellules avaient commencé à s'accroître, l'action inhibitrice des rayons X cessait presque d'être perceptible.

Cette analyse de l'action des rayons X sur la croissance cellulaire permet de distinguer trois étapes dans celle-ci. Une période de latence pendant laquelle les cellules sont très sensibles à l'action inhibitrice des rayons X, une période préparatoire pendant laquelle les cellules ne s'accroissent pas encore mais sont moins sensibles et enfin une période d'expression de la croissance, caractérisée par une baisse importante de la sensibilité des cellules aux rayons X. Tout se passe comme si les réactions chimiques



Accroissement de cellules de tissus de Topinambour
ayant ou non subi l'action des rayons X.

On constate que la sensibilité des tissus est maximale lors de la mise en culture. Elle subit une première réduction avant le début de la croissance et une seconde, très importante, lorsque les cellules ont commencé à s'accroître.

qui conduisent à la croissance, mais la précèdent, pouvaient être plus facilement perturbées par les rayons X que celles qui s'opèrent au cours de celle-ci.

Remarquons, pour finir, que nos résultats, bien que différents de ceux obtenus par Narayanaswamy (4) pour la rhizogenèse ne sont pas en désaccord

avec eux. Ce chercheur avait constaté que l'action inhibitrice des rayons X sur la rhizogenèse atteint un maximum vers le 8e jour de la culture, qui correspond à la phase préparatoire de ce phénomène. Dans notre cas, la sensibilité est plus précoce mais elle se situe également pendant la phase préparatoire du processus considéré.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) R. J. Gautheret, *Bull. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 13-41.
(2) R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1381.
(3) G. Spanjersberg et R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4121.
(4) S. Narayanaswamy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 508.

(Laboratoire de Biologie cellulaire I, du C. P. E. M., 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de différents facteurs de croissance sur la prolifération du parenchyme de tubercule de pomme de terre cultivé* in vitro. Note (*) de M. **Ricardo Tizio** [1], présentée par M. Roger Gautheret.

Le parenchyme de tubercule de pomme de terre manifeste *in vitro* des phénomènes d'histogenèse (production de cals hyperhydriques et parenchymateux plus ou moins riches en formations cribrovasculaires) et de rhizogenèse, en présence de différentes auxines (acides 2.4-dichlorophénoxyacétique et indolebutyrique), d'acide gibbérellique et de substances excitoformatrices comme la kinétine et la biotine.

D'après certains travaux [(2), (7), (8)], il semble que la néoformation de cals à partir d'explantats primitifs de parenchyme de tubercules de pomme de terre, résulte de l'action synergique d'une auxine et d'un facteur contenu dans le lait de coco. Néanmoins, on a mis en doute la nécessité de l'action synergique, car on peut provoquer aussi des proliférations tissulaires en présence d'auxine seulement (2.4-D) [(3), (4), (5)].

Tableau I.

Action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (7.10^{-5}) *et de la kinétine sur le développement du parenchyme de tubercules de pomme de terre cultivé* in vitro.

Conditions.		Poids moyen de fragments (%) par rapport au témoin. Cultures faites le 19 juillet 1963 (1).	23 juillet 1963 (2).	16 août 1963 (3).
Lait de coco 10 %	1	108 (*)	95 (*)	123 (**)
Lait de coco 10 % + 2.4-D	2	132 (**)	114 (*)	170 (**)
Témoin	3	100	100	100
2.4-D	4	155	114	179
2.4-D + kinétine 10^{-7}	5	134 (**)	119	191
2.4-D + kinétine $5.\times 10^{-7}$	6	134 (**)	119 (*)	219 (*)
2.4-D + kinétine 10^{-6}	7	123 (***)	127 (*)	231 (***)
Kinétine 10^{-7}	8	100	94	116
Kinétine 5.10^{-7}	9	99	99	103
Kinétine 10^{-6}	10	106	98	119

(*), (**), (***), 25 à 75 % de la surface des fragments ensemencés est occupée par des mamelons de parenchyme néoformé, plus ou moins riches en trachéides. (1) et (2) : tubercules provenant d'Algérie (3) : tubercules provenant du Midi de la France.

Validité des résultats : (1) Les différences entre les moyennes obtenues dans les épreuves 2 et 3, 3 et 4, 3 et 5, 3 et 6, 3 et 7 sont hautement significatives; (2) Les différences entre les moyennes obtenues dans les épreuves 3 et 5, 3 et 6, 3 et 7 sont hautement significatives; (3) Les différences entre les moyennes obtenues dans les épreuves 1 et 3, 3 et 4, 3 et 5, 3 et 6, 6 et 7 sont hautement significatives; la différence entre les moyennes 3 et 10 est significative.

TABLEAU II.

Action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (7.10^{-6}) *et de l'acide gibbérellique sur la prolifération du parenchyme de tubercules de pomme de terre cultivé* in vitro.

Conditions.		Poids moyen des fragments (%) par rapport au témoin. Cultures faites le 24 juillet 1963 (1).	17 août 1963 (2).
Lait de coco 10 %	1	106 (*)	106 (*)
Lait de coco + 2.4 — D	2	120 (**)	147 (*)
Témoin	3	100	100
2.4-D	4	144	149
2.4-D + AG 5.10^{-6}	5	114 (****) (3)	133 (**)
2.4-D + AG 10^{-5}	6	121 (****) (4)	134 (***)
2.4-D + AG 5.10^{-5}	7	120 (***) (5)	127 (***)
AG 5.10^{-6}	8	110	114
AG 10^{-5}	9	109	117
AG 5.10^{-5}	10	107	123

(*), (**), (***), (****), 25 à 100 % de la surface des fragments ensemencés a produit des mamelons de parenchyme néoformé, plus ou moins riche en trachéides. (1) et (2) : tubercules d'origine algérienne et du Midi de la France respectivement ; (3), (4) et (5) : 0,41, 0,45 et 0,20 racine par explantat.

Validité des résultats : (1) Les différences entre les moyennes obtenues dans les épreuves 2 et 3, 3 et 4 sont hautement significatives; les différences entre les moyennes obtenues dans les épreuves 3 et 6, 3 et 7 sont significatives; (2) Les différences entre les moyennes obtenues dans les épreuves 2 et 3, 3 et 4, 3 et 5, 3 et 6, 3 et 7 sont hautement significatives. Les différences entre les moyennes obtenues dans les épreuves 3 et 8, 9 et 10 sont significatives.

Il est important de signaler que les travaux précédents ne fournissent pas de renseignements précis sur les caractères histologiques des tissus néoformés. Les travaux de Gautheret [6] ont cependant signalé qu'en présence des acides indolyl-acétique ou naphtalène-acétique (aux doses de 10^{-5} et 10^{-6}) on obtient la néoformation d'un tissu hyperhydrique.

Les expériences que nous allons examiner ont eu pour but d'analyser l'action des différents facteurs de croissance (acides 2.4-dichlorophénoxy-acétique, indolebutyrique et gibbérellique, kinétine et biotine) sur les phénomènes d'histogenèse et d'organogenèse manifestés par le parenchyme amylifère de tubercules de pomme de terre cultivé *in vitro*.

Les cultures ont été faites dans le milieu de White [9] additionné de panto-thénate de calcium $2,5.10^{-7}$, citrate ferrique 10^{-5}, glucose 3 % et gélose 1 %. Comme matériel, on a utilisé des tubercules dormants de la variété Bintje de différentes origines.

Après élimination du périderme des tubercules, ceux-ci furent stérilisés pendant 30 mn avec de l'hypochlorite de calcium à 8 % additionné de traces de Tween 80. Des explantats d'un poids moyen de 390-425 mg furent ense-

mencés dans le milieu. Les cultures furent placées à la lumière diffuse naturelle, à une température de 18-20°C.

a. Action du 2.4-D et de la kinétine. — Le 2.4-D provoque la néoformation d'un tissu mou et translucide qui résulte d'une transformation hyperhydrique semblable à celle observée par Gautheret ([6]). Si le 2.4-D est associé à du lait de coco, le cal hyperhydrique est bien moins important et l'on constate l'apparition de mamelons parenchymateux plus ou moins riches en trachéides (tableau I).

L'action combinée de l'auxine et de la kinétine provoque le même type de prolifération (tableau I). Ceci suggère que le facteur du lait du coco qui intervient dans ce cas est une kinine.

b. Action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique et de l'acide gibbérellique. — L'acide gibbérellique en présence d'auxine (2.4-D) (tableau II) agit comme une véritable kinine, car il provoque la néoformation d'un tissu parenchymateux très riche en trachéides, à peu près identique à celui produit sous l'action du 2.4-D associée à la kinétine (10^{-6}). L'action conjuguée de l'auxine et de la gibbérelline stimule aussi la néoformation de racines; il est évident que la gibbérelline agit comme un véritable cofacteur rhizogène en présence d'auxine.

c. Action de l'acide indolebutyrique et de la biotine sur des phénomènes de rhizogenèse. — Le parenchyme de tubercules de pomme de terre cultivé *in vitro* est capable de manifester des phénomènes de rhizogenèse en présence d'acide indolebutyrique (tableaux III et IV). L'intensité du phénomène semble dépendre aussi de la présence d'un cofacteur comme la biotine (phénomènes de synergie). La lumière (600 lx) inhibe complètement le pouvoir rhizogène des fragments soumis à l'auxine et au cofacteur. Toutefois, de courtes périodes de lumière (2 à 8 jours) précédant l'exposition à l'obscurité stimulent l'effet inducteur de l'auxine associée ou non à de la biotine. D'autre part, l'absence de rhizogenèse lorsqu'on utilise seulement de la biotine indique que le parenchyme amylifère ne contient pas d'auxine naturelle jouissant de propriétés analogues à celles de l'acide indolebutyrique.

TABLEAU III.

Action de l'acide indolebutyrique et de la biotine sur les phénomènes de rhizogénèse manifestés par le parenchyme de tubercules de pomme de terre cultivé in vitro.

	Biotine.				Acide indolebutyrique. 10^{-6}. Biotine.				Acide indolebutyrique. 10^{-5}. Biotine.			
Déterminations.	0.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	0.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	0.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.
Pourcentage d'explantats ayant produit des racines...	0	0	0	0	35	75	47	68	72	79	32	61
Nombre de racines par fragment................	0	0	0	0	1,8	2,0	2,6	2,2	2,2	2,5	1,7	3,0

TABLEAU IV.

Action de l'acide indolebutyrique (10^{-6}) *et de la biotine* (10^{-8}) *sur le pouvoir rhizogène du parenchyme de tubercules de pomme de terre cultivé* in vitro, *après différents traitements de lumière* (600 lx) *et d'obscurité.*

Conditions.	Nombre de jours à la lumière.	Nombre de jours à l'obscurité.	Pourcentage d'explantats ayant produit des racines.	Nombre de racines par fragment.
AIB	0	90	38	1,0
	2	88	54	1,2
	8	82	62	1,5
	22	68	25	1,0
	90	0	0	0,0
AIB + biotine	0	90	57	1,2
	2	88	52	1,4
	8	82	90	2,0
	22	68	54	1,3
	90	0	0	0,0
Biotine	0, 2, 8, 22, 90	90, 88, 82, 68, 0	0	0,0

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Boursier du Conseil National de la Recherche Scientifique et Technique, Argentine; adresse actuelle : Laboratoire de Physiologie végétale, Facultad de Ciencias Agrarias, Mendoza, Argentine.

(2) H. W. CHAPMAN, *Amer. Potato J.*, 32, 1955, p. 207.

(3) B. FALUDI, *Ann. Univ. Scient. Budapest*, 1, 1957, p. 55.

(4) B. FALUDI et A. F. DANIEL, *Acta Biol. Acad. Sc. Hung.*, 8, 1958, p. 273.

(5) B. FALUDI, F. DANIEL et G. ISTVAN, *Biológiai Közleménnyek*, 9, 1961, p. 19.

(6) R. J. GAUTHERET, *Rev. Cytol. Cytophysiol. Vég.*, 6, 1942, p. 87.

(7) E. M. SHANTZ, F. C. STEWARD, M. S. SMITH et R. L. WAIN, *Ann. Bot.*, nouv. série, 19, 1955, p. 49.

(8) F. C. STEWARD et S. M. CAPLIN, *Science*, 113, 1951, p. 518.

(9) P. R. WHITE, *A handbook of plant tissue culture*, The Jacques Cattell Press, Lancaster, Pennsylvania, U. S. A., 1943.

(*Laboratoire de Biologie végétale, P. C. B., Faculté des Sciences*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance de cellules isolées de Ronce sur des milieux nutritifs « conditionnés » par des quantités variables de tissu.* Note (*) de M. **Abdelatif Benbadis**, présentée par M. Roger Heim.

L'obtention de colonies à partir de cellules isolées de Ronce cultivées sur des milieux liquides préalablement « conditionnés » par des quantités croissantes de tissu, puis solidifiés, est liée à la quantité de tissu utilisée à cet effet. Se manifestant d'abord faiblement la prolifération atteint rapidement un optimum assez étalé, puis disparaît brusquement lorsque les milieux ont été au contact d'importantes quantités de tissu. Une dilution moyenne de ces derniers milieux permet cependant d'obtenir des colonies, mais les modalités de croissance de celles-ci sont différentes de celles obtenues sur les milieux non dilués.

Les divers travaux réalisés à la suite de ceux de Muir et coll. [1] ont montré que la culture de cellules végétales isolées n'est possible qu'au contact de colonies nourricières ou sur des milieux nutritifs préalablement conditionnés par une masse de tissu en croissance [[2], [3], [4]], quelle que soit la nature du tissu et le milieu utilisé. Cependant, aucune relation n'a été jusqu'à présent établie, même d'une manière fragmentaire, entre l'importance des masses de tissu nourricier et les possibilités de prolifération des éléments cellulaires isolés, placés à leur voisinage, ou maintenus sur un milieu préalablement conditionné par ces tissus.

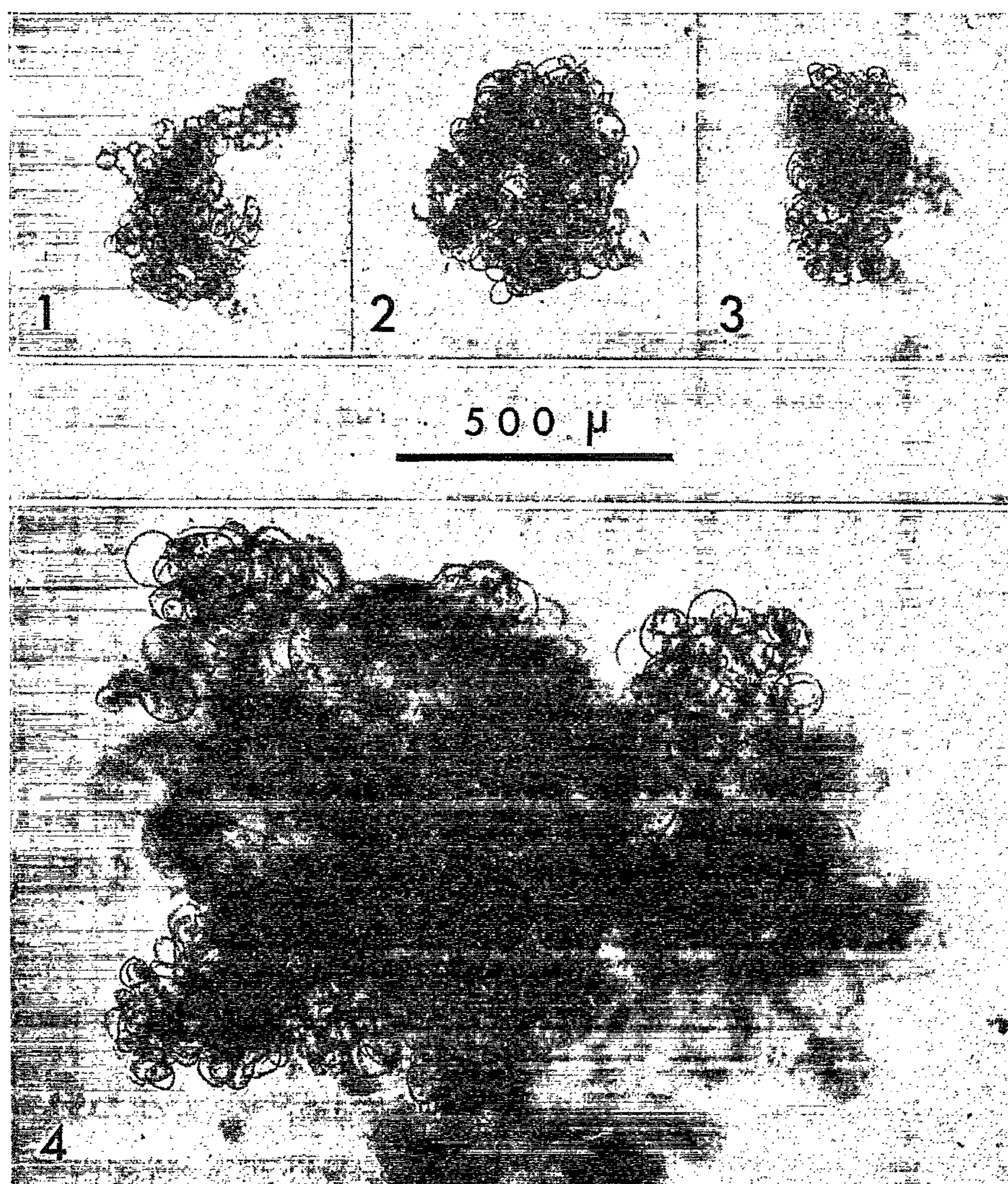
Aussi, avons-nous entrepris d'aborder l'analyse du phénomène de « conditionnement » en étudiant, dans une première étape, le rôle éventuel de quantités croissantes de tissu, placées au contact de milieux liquides pendant un temps déterminé. Pour cela, nous avons utilisé la souche de tissu normal de Ronce (*Rubus hispidus* L.) dont nous avons précisé, dans un précédent travail, les premiers stades de prolifération à partir de cellules isolées [5].

Les conditions expérimentales utilisées étaient les suivantes :

On répartit dans des erlenmeyers, à raison de 10 ml par fiole, le milieu de culture habituel de la souche de Ronce, sans adjonction de gélose (solution minérale de Gautheret, oligoéléments, 5 % de glucose, 5.10^{-8} d'acide naphtalène acétique). Plusieurs lots sont ainsi constitués et reçoivent alors des quantités variables de tissu, allant de 50 à 1000 mg par fiole, provenant de colonies cultivées sur milieu gélosé et en voie de développement actif. Les erlenmeyers sont alors placés sur des agitateurs rotatifs (50 t/mn).

Au bout d'une semaine, les milieux, alors conditionnés, sont débarrassés aseptiquement, du tissu qu'ils portent par un passage sur de la toile à bluter, de 10 μ de maille, doublée d'une épaisseur de papier-filtre sans cendres.

On éprouve ensuite l'efficacité du conditionnement en incorporant à ces milieux, selon la technique de Bergmann [6], des cellules isolées. Ces cellules sont obtenues à partir de suspensions filtrées, provenant de colonies de même âge que celles utilisées pour le conditionnement, et qui ont été mises en milieu liquide agité, également pendant une semaine. Les suspensions



cellulaires sont alors réparties, par fractions de 10 ml, dans des boîtes de Petri qu'on maintient ensuite dans une enceinte obscure à 21-22°. Chaque boîte recevait, dans nos conditions expérimentales, de l'ordre de 1000 cellules isolées.

Nous avons choisi d'évaluer l'efficacité du conditionnement par la taille des microcolonies obtenues au bout d'un mois, les témoins de l'expérience consistant naturellement en cellules mises en contact, dans des boîtes

de Petri, avec du milieu non conditionné. Le tableau I et les figures 1, 2 et 3, qui résument les résultats obtenus, conduisent aux conclusions suivantes :

TABLEAU I.

Prolifération de cellules isolées sur des milieux préalablement conditionnés par des quantités croissantes de tissu.

	Témoin.	Milieux conditionnés.			
Quantité de tissu pour 10 ml	0	Inf. à 100 mg	De 100 à 500 mg	600 mg environ	Sup. à 600 mg
Prolifération cellulaire (nb/cel/col.)	Nulle	Faible, Inf. à 10 cel.	Importante, une centaine de cellules	Faible, Inf. à 10 cel.	Nulle

1° Comme l'on pouvait s'y attendre, on n'observe aucune prolifération sur le milieu témoin.

2° Sur les milieux conditionnés, la prolifération cellulaire varie considérablement en fonction de la quantité de tissu nourricier initiale.

Faible tout d'abord, pour des quantités inférieures à 100 mg, elle atteint ensuite rapidement un optimum assez étendu situé entre 100 et 500 mg. Puis, elle diminue brusquement pour disparaître enfin sur des milieux ayant supporté des quantités de tissu supérieures à 600 mg.

3° Les microcolonies qui se développent sur les conditions optimales, sont caractérisées par une prolifération non seulement importante, mais, de plus, d'égale intensité pour l'ensemble de ces conditions.

L'analyse de ces résultats peut paraître, à première vue, surprenante, notamment en ce qui concerne les conditions supérieures à 600 mg. Il est bien évident, dans ce cas, et nous l'avons vérifié, que ces milieux, qui ne permettent cependant pas la prolifération de cellules isolées, ne sont pas épuisés en éléments nutritifs.

Ces observations suggèrent que le tissu nourricier libère, dans le milieu, des substances variées dont la concentration serait naturellement fonction de la quantité de tissu. Ces substances agiraient avec une efficacité optimale à partir d'un certain seuil, leur effet s'inversant lorsqu'un autre seuil, supérieur au précédent, se trouve dépassé.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons, dans une expérience de première approche, dilué du milieu conditionné par une quantité de tissu de l'ordre de 1000 mg avec du milieu neuf, puis éprouvé son conditionnement par la technique décrite plus haut (tableau II).

TABLEAU II.

Influence de la dilution d'un milieu préalablement conditionné par une importante quantité de tissu sur la prolifération cellulaire.

Dilution.	Témoin. non dilué.	1/2.	1/5.	1/10.	Témoin non conditionné
Prolifération cellulaire......	Nulle	Colonies visibles à l'œil nu	Nulle	Nulle	Nulle

L'examen de ce tableau montre qu'une dilution au demi permet à nouveau la prolifération des cellules isolées. Mais il convient, en outre, de noter (*fig.* 4) que les colonies alors obtenues sont beaucoup plus volumineuses que celles observées dans les conditions optimales de l'expérience précédente. Non seulement elles sont constituées d'un plus grand nombre de cellules, mais la taille de ces dernières est bien supérieure.

Ces résultats montrent qu'on ne peut écarter la possibilité de la présence simultanée de substances stimulantes et d'inhibiteurs, dont l'effet antagoniste se manifesterait à partir d'un seuil donné et serait atténué par dilution.

Les recherches que nous poursuivons sur le problème très complexe du conditionnement nous conduirons à tenter de déterminer, d'une part, les propriétés nouvelles acquises par les milieux au contact des tissus nourriciers et à préciser, d'autre part, la nature exacte de l'influence de ces tissus sur l'évolution des cellules isolées.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) W. H. MUIR, A. C. HILDEBRANDT et A. J. RIKER, 119, 1954, p. 877-878.
(2) J. G. TORREY, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1957, p. 887-891.
(3) L. E. JONES, A. C. HILDEBRANDT, A. J. RIKER et J. H. WU, *Amer. J. Bot.*, 47, 1960, p. 468-475.
(4) W. H. MUIR, A. C. HILDEBRANDT et A. J. RIKER, *Amer. J. Bot.*, 45, 1958, p. 589-597.
(5) A. BENBADIS, *Rev. Cytol. et Biol. vég.*, 27, 1964, p. 225-237.
(6) L. BERGMANN, *J. gen. Physiol.*, 43, 1960, p. 841-851.

(*Laboratoire de Biologie végétale IV*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Septoriose du Céleri : teneurs en acides organiques non volatils, acides aminés libres et amides des plantes saines et des plantes parasitées* (1). Note (*) de M. **Gérard Cavalie**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les feuilles de Céleri atteint de septoriose contiennent moins d'acides succinique et malique mais davantage d'acide citrique. On y trouve par ailleurs beaucoup plus d'amides, d'arginine, de tryptophane, d'histidine, d'acides aspartique et glutamique; par contre, la tyrosine et la phénylalanine sont en très forte diminution. L'ornithine y est présente alors qu'elle ne se rencontre pas dans la plante normale où l'acide γ-aminobutyrique et l'alanine représentent chacun environ 25 % de l'ensemble des acides aminés libres et des amides.

Dans une Note précédente (2) j'ai exposé les résultats de travaux concernant les composés phénoliques du Céleri normal et atteint de septoriose. J'avais pu conclure que l'infection par le *Septoria* entraînait, au niveau des folioles, la formation de scopolétine et de scopoline et la diminution des teneurs en acides chlorogénique et *p*-coumaroylquinique. J'ai ensuite recherché, dans les mêmes échantillons, quelles étaient les répercussions de la maladie sur des substances liées au métabolisme des composés phénoliques : acide quinique et shikimique, acides aminés aromatiques; cette étude a été étendue à l'ensemble des acides organiques non volatils et aux acides aminés libres et amides. Je me propose d'en exposer ici les résultats.

1. *Acides organiques non volatils.* — L'extraction a été réalisée à partir de 1 g de poudre sèche par l'éthanol à 60° à froid puis par l'eau, en présence de résine Dowex 50, forme H^+. Après concentration de l'extrait, élimination des acides aminés par passage sur une colonne de Dowex 50, les acides carboxyliques sont retenus sur une résine Dowex 2, forme carbonate, puis élués par le carbonate d'ammonium (3). Après dosage de l'acidité de la solution obtenue, une quantité aliquote est fixée sur une colonne de résine Dowex 1, forme acétate; la séparation des divers acides est alors effectuée par élution au moyen d'un gradient acide acétique — acide formique (4).

Les résultats, en milliéquivalents pour 100 plantes, sont groupés dans le tableau I :

TABLEAU I.

Acidité totale (5).	Plante saine. (366).	Plante parasité. (417)
Acide shikimique	2,0	1,3
» quinique	2,4	2,6
» succinique	9,0	4,4
» malique	97,4	73,6
» citrique	17,0	21,0
» phosphorique	11,1	9,8

Cette méthode d'analyse a permis de mettre en évidence, dans l'ordre d'élution, les acides shikimique, quinique, succinique, malique, citrique et phosphorique. Si l'on définit « l'acidité organique » comme étant la somme des cinq premiers on constate qu'elle représente 35 % de l'acidité totale dans le cas de la plante saine, et 24 % seulement dans le cas de la plante parasitée. D'autre part on remarque la disparité dans les proportions entre ces cinq acides : l'acide malique représente 76 % de « l'acidité organique » dans la plante saine et 71 % dans la plante parasitée. L'acide citrique est ensuite le plus abondant mais sa teneur augmente dans la plante parasitée : 20 % contre 13 % dans la plante saine; la variation la plus marquée se produit pour l'acide succinique : deux fois moins pour le Céleri atteint de septoriose. Les teneurs en acide quinique et shikimique sont relativement faibles et il est difficile de conclure quant aux variations dues à la maladie.

On admet que les feuilles de certaines plantes accumulent, pendant la nuit, les acides malique et citrique. Les résultats constatés ici peuvent donc s'expliquer par le fait que les récoltes ont été effectuées en début de journée. Cependant, il faut supposer dans la plante malade une transformation plus importante de l'acide oxalacétique en acide citrique et ceci, au détriment de l'acide malique.

2. *Acides aminés libres et amides.* — Les analyses des deux échantillons ont été précédées des déterminations des teneurs en azote total et azote soluble, la différence représentant la fraction azote protéique; les résultats sont groupés dans le tableau II :

TABLEAU II.

	Plante saine		Plante parasitée	
	en % du poids sec.	en µM pour 100 plantes.	en % du poids sec.	en µM pour 100 plantes.
Azote total	3,16	108 300	3,30	99 000
» soluble	0,37	12 700	0,43	12 900
» protéique	2,79	95 600	2,87	86 100

On constate, si l'on exprime les résultats en micromoles pour 100 plantes, qu'il y a une quantité d'azote soluble sensiblement égale dans les deux échantillons, mais moins d'azote protéique dans les feuilles de Céleri parasité.

Les dosages des acides aminés et des amides ont été réalisés à l'« Amino-acid Analyzer Beckman » après extraction de la fraction azote soluble par l'acide trichloracétique ([7]). Les résultats exprimés pour 100 plantes, en micromoles d'acide aminé, et en micromoles d'azote correspondant, sont indiqués dans le tableau III.

L'examen de ce tableau montre la prédominance, dans la plante saine comme dans la plante parasitée de deux acides aminés : l'alanine (envi-

TABLEAU III.

	Plante saine.		Plante parasitée.	
	μ moles d'amino-acide.	μ moles d'azote.	μ moles. d'amino-acide.	μ moles d'azote.
Amides (*)	567	567	1406	1406
Acide glutamique	285	142,5	488	244
» γ-aminobutyrique	1560	780	1406	703
» aspartique	173	86,5	215	107,5
Thréonine	394	197	390	195
Lysine	135	135	194	97
Ornithine	0	0	117	117
Arginine	55	110	216	432
Sérine	367	183,5	292	146
Glycocolle	90	45	115	57,5
Alanine	1416	708	1386	693
Valine	180	90	286	143
Isoleucine	130	65	147	73,5
Leucine	115	57,5	147	73,5
Histidine	30	45	92	138
Phénylalanine	165	82,5	Traces	–
Tyrosine	65	32,5	»	–
Tryptophane	35	35	135	135
TOTAL	5762	3362	7032	4761

(*) Valeur exprimée en équivalent d'asparagine.

ron 24 % du total) et l'acide γ-aminobutyrique (27 %) dont les teneurs, en valeur absolue, ne sont pas modifiées par la maladie. Par contre les amides sont en quantité très supérieure dans le Céleri parasité; c'est d'ailleurs un fait qui semble commun à toutes les plantes atteintes d'une quelconque maladie. Bien que le dosage de l'asparagine et de la glutamine n'ait pas été fait séparément, la chromatographie sur papier a révélé la prépondérance de l'asparagine dans la plante saine et au contraire celle de la glutamine dans la plante atteinte de septoriose. La sérine et son homologue supérieur, la thréonine, sont ensuite les acides aminés les mieux représentés et le développement du champignon affecte essentiellement la teneur en sérine.

Les conséquences du parasitisme à l'encontre des autres aminoacides sont les suivantes :

— Augmentation des teneurs en acides aspartique et glutamique, en lysine, glycocolle, valine, isoleucine et surtout en histidine, tryptophane et arginine (3 à 4 fois plus dans la plante parasitée);

— Forte diminution du taux de la phénylalanine et de la tyrosine;

— Apparition d'ornithine en quantité non négligeable.

Par ailleurs, le calcul de la part prise par l'azote des acides aminés et des amides dans la fraction azotée soluble amène à la constatation sui-

vante : dans le Céleri normal elle est de 28 %, dans le Céleri malade de 38 %. La quantité d'azote soluble étant sensiblement la même dans les deux cas, on voit que l'infection entraîne une augmentation de la fraction aminée.

En résumé, non seulement la septoriose provoque chez le Céleri une accumulation des amides, surtout de la glutamine, mais aussi celle de l'arginine, du tryptophane, de l'histidine et de l'acide aspartique, composés déjà présents dans le végétal sain : de plus, il y a synthèse d'ornithine. Parallèlement le taux de tyrosine et de phénylalanine diminue; les autres acides aminés subissent des fluctuations moins marquées.

Les résultats concernant la tyrosine et la phénylalanine m'ont conduit à rechercher dans l'échantillon parasité la présence des désaminases correspondantes. En effet, si la tyrase semble à l'heure actuelle être spécifique de la famille des Graminées, la phénylalanase est bien plus répandue. Mais les essais, effectués sur du matériel sec et sans traitement préalable, ont été négatifs. La diminution des teneurs en tyrosine ne pourrait donc s'expliquer par une activité « désaminasique », accrue ou acquise, des tissus envahis par le champignon.

En conclusion, si ces résultats sont en accord, à propos d'une nouvelle plante, le Céleri, avec les connaissances déjà acquises en matière de physiologie du parasitisme, en particulier en ce qui concerne les acides aminés libres et les amides, ils ne permettent pas d'y vérifier les hypothèses émises au sujet du métabolisme des composés phénoliques. De nombreux points doivent encore être étudiés.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme G. Bailly.

(2) G. Cavalie, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2509.

(3) J. Bové, C. Bové et R. Raveux, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 572-592.

(4) A. C. Hulme, L. S. C. Wooltorton, *J. Sc. Food Agric.*, 3, 1958, p. 150-158.

(5) Acidité titrée après élimination des acides aminés par passage sur Dowex 50.

(6) A. Lioret, in *Problèmes de métabolisme respiratoire et d'oxydations cellulaires*, Masson et Cie, Paris, 1963, p. 206-272.

(7) Y. Guitton, *Physiol. vég.*, 2, 1964, p. 95-156.

(Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute Garonne.)

ZOOLOGIE. — *Interprétation histo-morphologique de l'organe frontal des* Crenuchidæ. Note (*) de MM. **Jean Bossy**, **Jacques Delage** et **Jacques Géry**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'un de nous [1] a signalé récemment l'existence d'un organe frontal pair chez un Poisson téléostéen actuel, le Characoïde *Crenuchus spilurus* Günther. Alexander [2], après une rapide étude histologique, a suggéré qu'il pouvait s'agir d'un organe des sens, peut-être dérivé du système de la ligne latérale, et rappelant d'assez loin les ampoules de Lorenzini, l'organe étant supposé renfermer des vésicules allongées caractéristiques du système latéral des Poissons.

Une telle interprétation histo-morphologique demandait à être complétée par une étude de la localisation précise de l'organe — en particulier de ses rapports avec le canal supraorbitaire — et de son innervation, et précisée en ce qui concerne sa structure histologique. Aussi, grâce à un matériel important et assez convenablement fixé, avons-nous pu entreprendre une reconstitution graphique au moyen de coupes sériées complétée par des dissections et des colorations spéciales pour l'examen des structures fines. Les résultats préliminaires, exposés ci-dessous, seront plus abondamment illustrés dans une publication ultérieure.

Rappelons qu'il existe chez les *Crenuchidæ* (Poissons mesurant au plus 6 ou 7 cm), au-dessus des orbites, un organe pair intra-crânien de 1 mm de long environ, qui communique avec l'extérieur par un foramen. Cet orifice bilatéral à travers les frontaux se trouve aux deux extrémités d'une crête en V ouvert vers l'avant, laquelle limite une dépression fronto-ethmoïdienne s'étendant jusqu'au niveau des narines. Le foramen est localisé légèrement en dedans du canal supraorbitaire, à la hauteur du bord antérieur de l'œil ou un peu en arrière de lui.

La dépression est tapissée par une couche épaisse de tissu lâche, et la peau montre à ce niveau une série de « pit-lines » transversales puis, un peu avant les foramens, une petite zone dépigmentée bilatérale, tandis que leur limite supérieure est marquée par une ligne de chromatophores. Après ablation de la voûte crânienne, on distingue un « bouchon » collagène obturant le foramen frontal et, adhérant à celui-ci, l'organe proprement dit, qui est donc intracrânien et dont le nerf propre, relativement très important, rejoint le ganglion ophtalmique situé dans la paroi de l'orbite, après un court trajet extracrânien le long du plafond de l'orbite (*fig.* 1).

Histologiquement, l'organe frontal des *Crenuchidæ*, dans son ensemble, est constitué par les structures suivantes (d'avant en arrière et de l'extérieur vers l'intérieur, *fig.* 2) :

(1) Un coussinet épais superficiel, appliqué contre le frontal, formé de tissu conjonctif lâche et sans graisse; son innervation correspond à

celle de la peau mais aussi, pour une faible part, elle est complétée par quelques filets nerveux qui traversent le bouchon conjonctif. L'épithélium est banal, plutôt mince.

(2) Un tissu conjonctif dense avec des structures en tourbillon, différenciation du périoste frontal, contenant quelques vaisseaux et quelques rares filets nerveux; ce véritable « bouchon » obture complètement le foramen frontal.

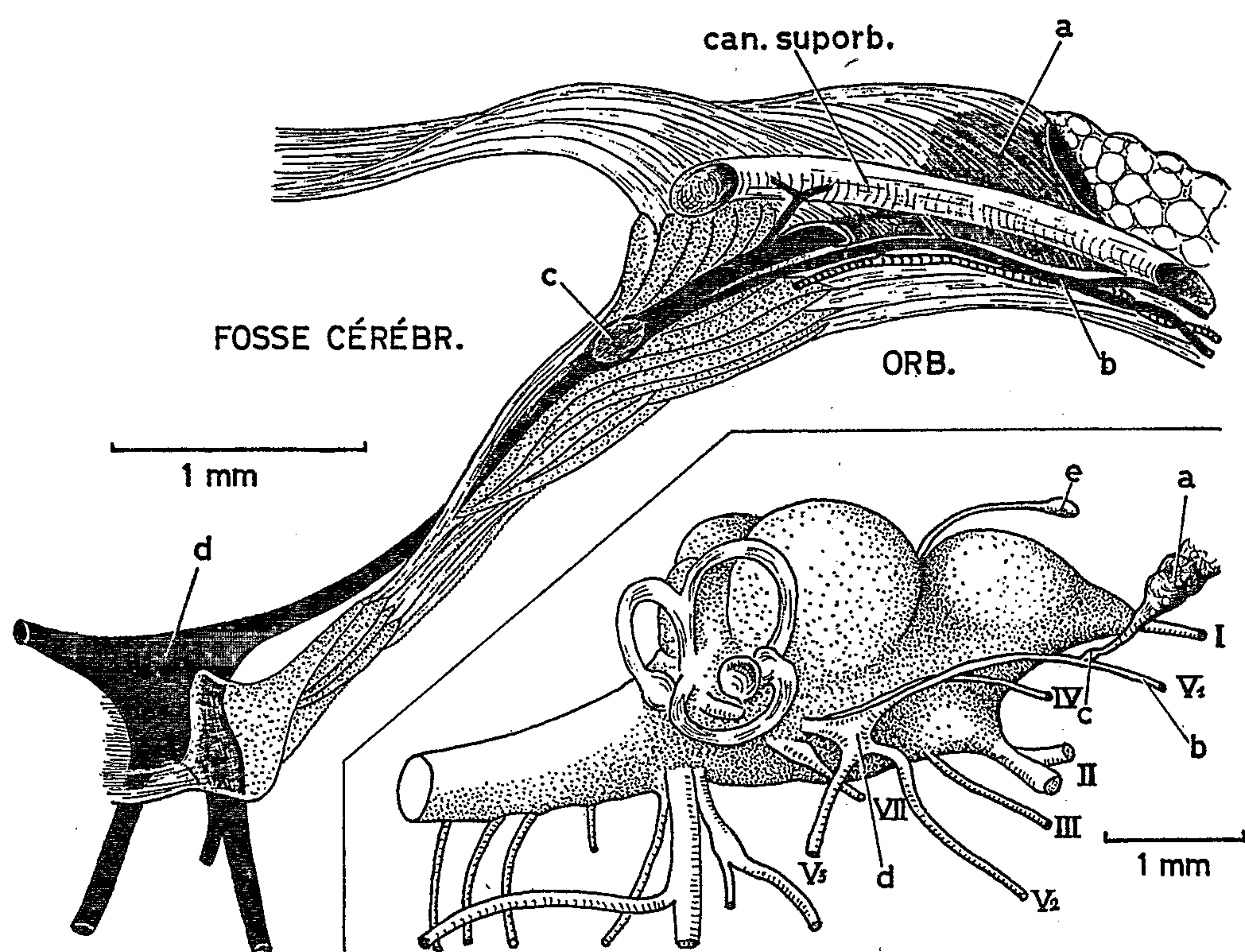


Fig. 1. — Reconstitution de l'organe frontal des *Crenuchidæ*, côté droit, vue latérale (*en bas et à droite*, encéphale et nerfs crâniens de *Crenuchus*). *a*, organe frontal; *b*, nerf ophtalmique; *c*, ganglion ophtalmique; *d*, ganglion de Gasser; *e*, corps pinéal; les lamelles cartilagineuses sont en pointillé, les lamelles osseuses en hachures longitudinales.

(3) Une zone intermédiaire représentée par de fins tractus conjonctifs unissant le bouchon à la zone suivante, et par où passent les quelques filets vasculo-nerveux cités plus haut.

(4) Une zone neuro-vasculaire distale : cette structure particulière est formée d'un lacis vasculaire emprisonnant dans ses mailles des terminaisons nerveuses renflées en massues (qui correspondent peut-être à ce que Alexander appelait « vesicles »). Ces massues constituent apparemment l'extrémité des dendrites des cellules bipolaires du ganglion, et rappellent d'assez loin les bâtonnets de la rétine; elles sont entourées d'une gaîne assez volumineuse, probablement myélinique car — sans fixation spéciale — on obtient des anneaux bleu par la méthode de Kluver-Barrera, ainsi

que d'une gaîne de Schwann jusqu'à leur base. Les massues ont des prolongements multipolaires au niveau du plexus vasculaire, où l'on croit pouvoir distinguer de fines fibrilles s'enchevêtrant avec les capillaires; cette structure fibrillaire se retrouve, longitudinale, dans le corps de la massue, qui n'est pas argentaphile.

(5) et (6) Une zone « inter-neurovasculaire » et une zone neurovasculaire proximale : ces zones sont constituées par la partie tronconique des massues dendritiques, qui présente à sa base un renflement, et par un nouveau lacis vasculaire, plus petit que le plexus antérieur, traversé par les dendrites.

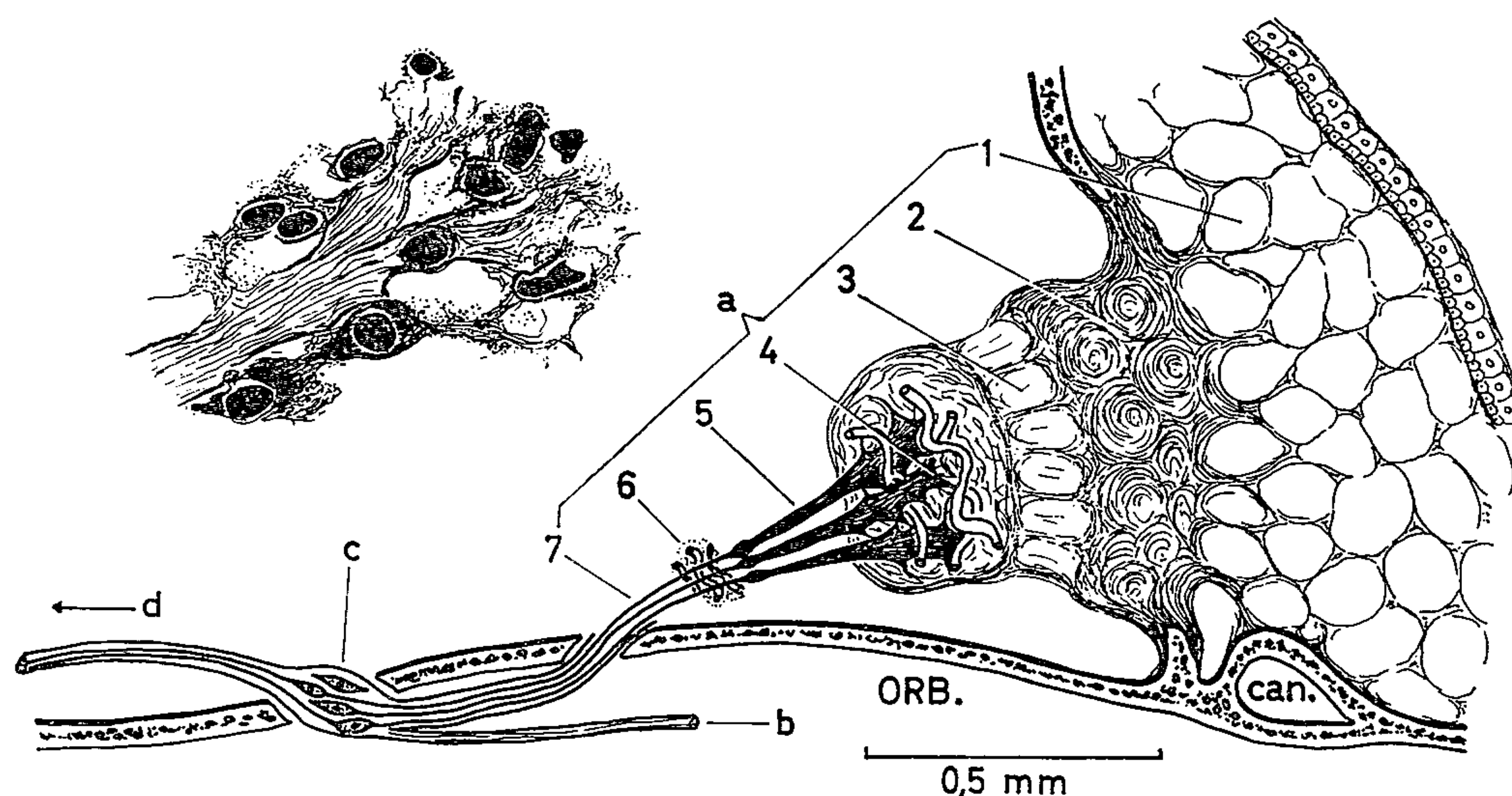


Fig. 2. — Coupe longitudinale schématique de l'organe frontal, même orientation que la figure 1 (*en haut et à gauche*, une terminaison nerveuse agrandie environ 300 fois); les lettres se rapportent à la légende précédente et les chiffres au texte.

(7) Enfin un pédicule vasculo-nerveux qui relie l'organe au ganglion ophtalmique, en sortant du crâne au niveau de la partie moyenne du toit de l'orbite; ce pédicule contient l'artère qui irrigue probablement les deux plexus vasculaires, et les dendrites (entourées chacune d'une gaîne) des cellules bipolaires du ganglion.

Le ganglion ophtalmique lui-même est situé dans la paroi de l'orbite, ou un peu extérieur à elle; il réunit les composants nerveux habituels, extracrâniens, des organes sensoriels latéraux et cutanés, ainsi que la branche nerveuse qui vient d'être décrite et qui, elle, semble bien particulière aux *Crenuchidæ*; le ganglion ophtalmique appartient classiquement au nerf « profond » qui n'est pas séparable de la branche antérieure du trijumeau chez les Téléostéens; les axones des cellules ganglionnaires aboutissent apparemment au ganglion de Gasser; nous n'avons pas trouvé d'anastomose avec le nerf facial.

Si notre interprétation est correcte, l'organe des *Crenuchidæ* n'a que des rapports lointains avec le système latéral, tant du point de vue ana-

tomique que du point de vue structural; nous n'avons pas retrouvé de vésicules mais bien des terminaisons nerveuses et une disposition qui ne rappelle en rien les organes périphériques, mécano- ou électro-récepteurs, décrits chez beaucoup d'Elasmobranches et de Poissons (ampoules de Lorenzini et de Savi, neuromastes profonds, mormyromastes, etc.). D'autre part il ne saurait s'agir d'un organe relicte (comme, par exemple, l'« œil » pinéal de certains Silures actuels) : tout le désigne, au contraire, comme une élaboration récente, apparemment fonctionnelle, et réservée à un groupe de petits Poissons dulcaquicoles sud-américains dont on ne connaît jusqu'à présent que trois espèces.

Sa situation périphérique, au sommet du crâne, grâce à une ouverture paire dans les frontaux qui est exceptionnelle chez les Poissons, ainsi que son innervation, suggèrent d'emblée un extérocepteur. Ce que viennent contredire d'abord l'existence d'un épais tissu sous-cutané et d'un bouchon collagène dont on a tout lieu de croire qu'ils sont de bons isolants (ou filtres?) de la plupart des stimuli, et ensuite la présence des plexus vasculaires si caractéristiques à notre avis, et qui, eux, évoquent un intérocepteur.

Une meilleure connaissance de la biologie des *Crenuchidæ*, avant même toute approche physiologique ou « bionique », apportera peut-être la solution de ce problème intéressant par sa nouveauté.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) J. R. GÉRY, *Nature*, 198 (4879), 1963, p. 502-503.

(2) R. McN. ALEXANDER, *Id.*, 200 (4912), 1963, p. 1225.

(*Chaires d'Anatomie et d'Anatomie pathologique de la Faculté de Médecine de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme, Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Paris et Station biologique des Eyzies, Dordogne.*)

ENTOMOLOGIE. — *Le comportement primaire ou secondaire de* Melanophila picta *Pallas* (*Coléoptère* Buprestidæ *xylophage*) *et l'attractivité exercée par la plante hôte.* Note (*) de MM. **Constantin Chararas**, **Osman Karagöz** et **Orhan Sekendiz**, présentée par M. Pierre-Paul Grassé.

Signalé depuis 1946 en Turquie sur divers Populus, *Melanophila picta* Pall. ne causait à l'époque que des dommages tout à fait négligeables; mais par suite de l'extension très rapide de la populiculture en Turquie cet Insecte devient responsable de dégâts de plus en plus considérables, un peu partout depuis la Thrace jusqu'au Sud-Est de l'Anatolie, dans la région de la mer de Marmara comme en Anatolie centrale ou méridionale; à l'heure actuelle, seule la région de Samsun-Trabzun reste épargnée, l'Insecte n'y ayant jamais été observé jusqu'ici.

Cette espèce est connue pour provoquer également des dégâts dans d'autres pays du Moyen-Orient ainsi qu'en Union Soviétique dans les régions sablonneuses de Naryn; dans la zone semi-désertique d'outre-Volga, les dégâts sont particulièrement graves et peuvent atteindre jusqu'à 60 %.

Dans un travail présenté à l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Rafes (1) a inconstestablement pressenti le rôle de l'état physiologique de la plante hôte lorsqu'il écrit à propos de cet Insecte : « Je n'ai pas constaté sa présence sur un arbre sain. Malheureusement nous déterminons l'état d'un arbre uniquement d'après les signes extérieurs et nous considérons comme sains ceux qui ont un beau feuillage vert. »

Comme le souligne si bien Rafes, l'état d'un arbre attaqué par *Melanophila picta* Pall. a toujours été déterminé uniquement d'après les signes extérieurs, qui ne peuvent pas permettre, à eux seuls, d'apprécier le véritable degré de vitalité d'un arbre. C'est pourquoi nous nous proposons, dans le présent travail, d'analyser de manière plus approfondie l'état physiologique des sujets propices à l'installation de *Melanophila picta* Pall.

Dans de précédents travaux, nous avons pu distinguer, chez les Conifères, un optimum de vitalité et un état critique correspondant à leur attaque par des insectes parasites primaires ou secondaires; en mesurant la pression osmotique du suc cortical et celle des feuilles, nous avons déterminé l'état de moindre résistance de diverses essences et l'évolution des populations parasites en fonction de l'état physiologique du sujet attaqué [Chararas (2), (3), (4)].

En ce qui concerne les feuillus, aucune étude de ce genre n'a été encore réalisée, et plus spécialement pour les insectes xylophages parasites des *Populus*, il n'existe aucune indication sur la colonisation d'un biotope, pas plus d'ailleurs que sur la signification exacte du caractère de parasite primaire ou secondaire d'une espèce. On se contentait jusqu'ici d'affirmer qu'un arbre se trouve en bonne santé lorsque ses feuilles sont vertes, ce qui ne donne pas un indice vraiment sûr du degré exact de vitalité des arbres.

Avant d'aborder l'étude de la réceptivité d'un *Populus* à l'égard de *Melanophila picta*, il est indispensable de préciser les caractères biologiques essentiels de cette espèce :

— Insecte typiquement thermohéliophile, avec optimum d'envol à des températures variant entre 26 et 34°C;

— Possibilité d'envol à partir de 19°C mais activité faible;

— Essaimage de juin à août; accouplement et ponte sur la face externe de l'écorce;

— Éclosion 10 jours environ après la ponte; nutrition des larves aux dépens des vaisseaux libéroligneux puis pénétration dans le cambium (août-septembre);

— Diapause hivernale au stade larvaire de novembre à mars;

— Reprise de l'activité alimentaire pendant le mois d'avril, suivant les conditions climatiques (à partir de 21°C);

— Nymphose à l'extrémité de la galerie sinueuse et sortie des adultes de juin à août, le cycle étant annuel.

Ceci précisé, l'analyse de divers échantillons (écorce et feuilles) d'arbres attaqués et non attaqués nous a montré :

1° Qu'il suffit de faibles perturbations de la vitalité des divers *Populus* euraméricains analysés pour que l'Insecte puisse s'installer. *Melanophila picta* n'est pas un parasite primaire mais de très faibles perturbations, provoquées par le manque d'eau durant la période sèche ou même simplement par l'insuffisance de soins culturaux, peuvent favoriser son installation sur la plante hôte.

2° Les variations de pression osmotique observées entre les sujets attaqués et les arbres non attaqués sont très faibles mais constantes et ces variations s'observent aussi bien dans le tissu cortical et dans le tissu libéroligneux que dans les feuilles.

3° Il est intéressant de noter qu'on peut parfois mesurer sur le même arbre, au même niveau, trois valeurs bien distinctes de la pression osmotique.

a. Le tissu cortical, qui héberge des larves en évolution et qui se trouve par suite en pleine dégradation, fournit deux valeurs bien différentes, correspondant respectivement au stade de déshydratation locale (pression osmotique plus élevée que la normale) et au stade de nutrition des larves (les lésions du tissu libéroligneux permettent une imbibition des tissus attaqués dont la pression osmotique accuse une baisse très nette).

b. Au voisinage de la zone attaquée, le tissu cortical et celui des vaisseaux libéroligneux intacts au moment de l'analyse possède une pression osmotique voisine de la normale dans sa partie saine mais plus faible dans la région en contact direct avec la zone attaquée.

Notons que pour plus de sûreté, ces variations sont évaluées en outre par la mesure de l'indice de réfraction des sucs corticaux qui permet de connaître en même temps la teneur globale en constituants (matières sèches).

4° Les modifications de la pression osmotique et de l'indice de réfraction sont liées à l'état physiologique de la plante lors de l'attaque (ou stade critique de vitalité), mais également au dynamisme des populations larvaires réunies dans une zone donnée, car une forte attaque peut déterminer une dégradation plus rapide du biotope par suite des morsures de nutrition. Ces modifications dépendent en outre des lésions, du dessèchement de l'écorce, de la pénétration de l'humidité et de microorganismes divers. A l'endroit lésé, la sève se trouve en voie de fermentation, ce qui provoque

d'une part une désorganisation locale qui se propage peu à peu, et d'autre part une perturbation générale des fonctions métaboliques de la plante.

5° Sur des arbres vigoureux, l'entretien d'une faible population larvaire (5 à 10 larves au maximum pour un arbre de 15 cm de diamètre) n'entraîne pas de perturbation de la vitalité de l'arbre; si celui-ci se trouve en bon équilibre hydrique, il peut former un tissu cicatriciel et les faibles variations de la pression osmotique corticale ne retentissent pas sur l'équilibre physiologique général de l'arbre.

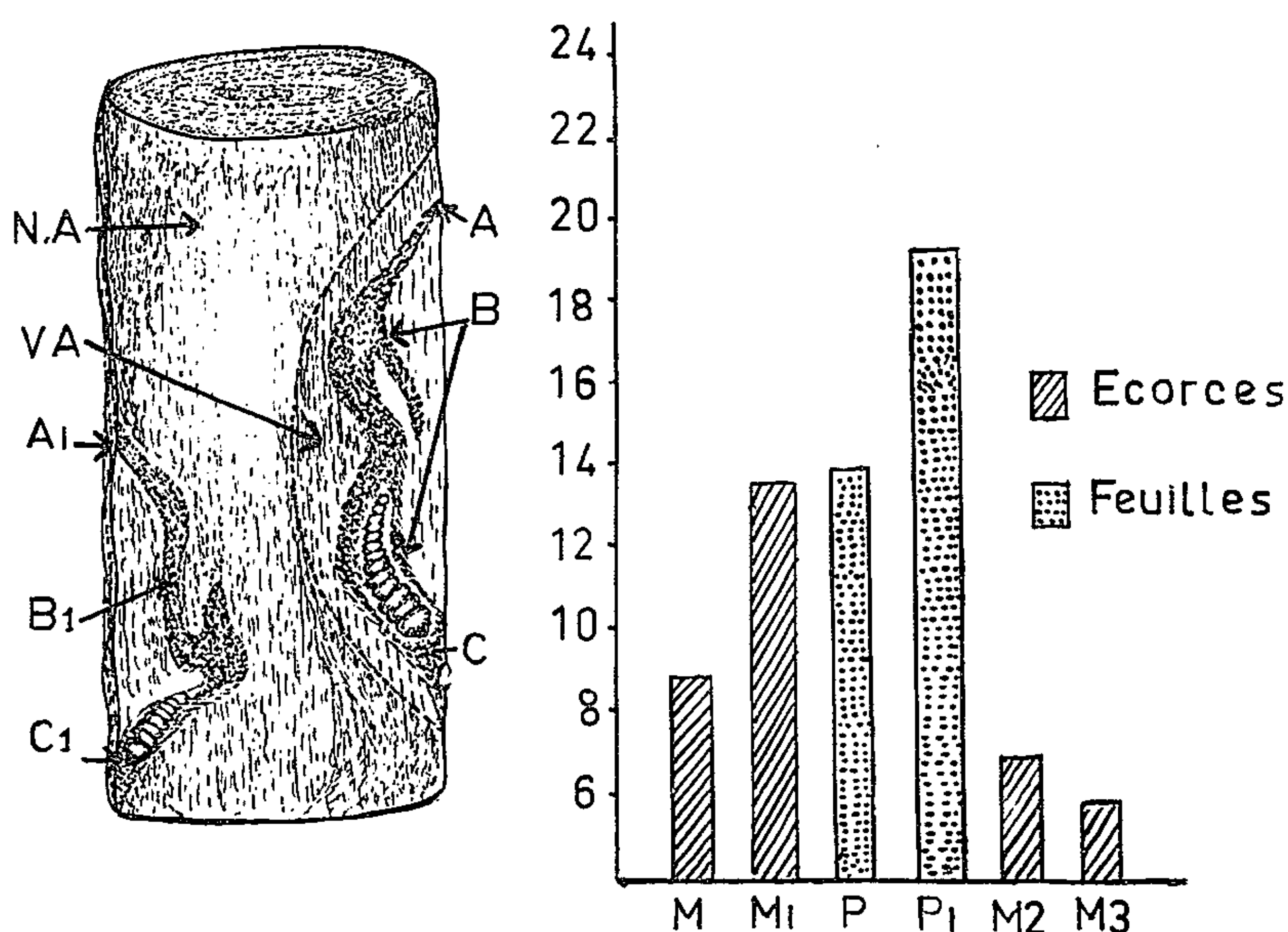


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variations de la pression osmotique selon l'évolution de l'attaque. A et A_1 correspondent au stade ponte et pénétration de la larve dans les vaisseaux libéroligneux, avec une pression osmotique de 11,5 à 12,8 atm (parfois 13,4). Au stade B et B_1, cette pression osmotique reste constante mais au stade C et C_1 on observe une diminution de la pression osmotique (de 9,4 à 7,3 puis 6 atm) correspondant à la dégradation progressive du biotope. Mais s'il y a formation de tissu cicatriciel et si les conditions hydriques sont optimales l'arbre peut reprendre sa vitalité. Notons que dans la zone VA (voisinage d'attaque), la pression osmotique demeure voisine de la normale, dans ce cas précis entre 9 et 10,8 atm, ainsi que dans la zone non attaquée NA.

Fig. 2. — Histogramme des variations de pression osmotique (moyenne) chez les sujets attaqués et non attaqués; en M pour les sujets non attaqués; en M_1 pour les sujets en début d'attaque; en M_2 baisse de la pression osmotique corticale au cours de la dégradation progressive; en M_3 dégradation complète du biotope (pression osmotique de 5,8 à 6,2 atm au niveau des foyers d'attaques massives); en P, pression osmotique des feuilles chez des sujets en pleine vitalité; en P_1, sujets en cours de fanaison.

6° Par contre, les sujets en voie de déficience physiologique qui hébergent de fortes populations larvaires peuvent atteindre le stade de déséquilibre irréversible, avec nécrose des vaisseaux libéroligneux et de l'écorce, et avec fanaison des feuilles dont le liquide cellulaire peut accuser alors une pression

osmotique de 20,55 atm avec un indice de réfraction de 13,63 et 19,8 % de matières sèches. La comparaison de la pression osmotique des sujets attaqués et des sujets non attaqués peut se résumer dans la figure 2.

En conclusion de cette étude, nous considérons *Melanophila picta* comme un Insecte qui s'attaque de préférence aux sujets présentant des troubles physiologiques; mais il peut s'agir de troubles minimes qui se trouvent alors sensiblement aggravés par les attaques de cet Insecte. Par contre, au cas où seule une faible population se développe sur un sujet dont la vitalité reste voisine de la normale, on peut fort bien trouver une pression osmotique presque normale, surtout dans les zones qui restent en dehors du niveau d'attaque; dans cette hypothèse, l'arbre peut retrouver ultérieurement toute sa vitalité puisque ses fonctions métaboliques ne sont pas modifiées.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) P. M. Rafes, *Les insectes parasites du peuplier des régions sablonneuses de Naryn dans la zone semi-désertique d'outre-Volga*, Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Institut des Forêts, XLVIII, 1960, document FAO'CIP'IN'8.

(2) C. Chararas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1407.

(3) C. Chararas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3612.

(4) C. Chararas, *Étude biologique des Scolytides des Conifères*, Encycl. Entom. P. Lechevalier, Paris, 1962, 556 pages.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National agronomique,*
16, *rue Claude-Bernard, Paris,* 5e
et Mission des Nations-Unies à l'Institut du peuplier d'Izmit.)

CYTOLOGIE. — *L'accroissement en longueur des myofibrilles et la formation de nouveaux sarcomères au cours du développement des muscles du vol, chez* Calliphora erythrocephala (*Mg.*) (*Insecte Diptère*). Note (*) de M. **Jacques Auber**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le mécanisme de l'accroissement en longueur des myofibrilles a été étudié dans les muscles du vol d'un Diptère, au cours de la nymphose. Des observations au microscope électronique ont montré la formation de nouveaux sarcomères à certains stades du développement, ainsi qu'une augmentation progressive de la longueur des sarcomères.

Poursuivant des observations antérieures sur la myofibrillogenèse chez *Calliphora erythrocephala* [(1), (2)], nous avons étudié le mécanisme de l'accroissement en longueur des myofibrilles. Cet accroissement, apprécié à la loupe binoculaire par la mesure de la longueur des fibres musculaires, a été suivi sur les muscles thoraciques longitudinaux dorsaux. Les six fibres composant chacun de ces muscles croissant de façon à peu près comparable, nous ne considérerons ici que l'une d'entre elles, la sixième à partir de la surface dorsale. Les mesures ont été effectuées *in situ* sur des nymphes et des adultes disséqués après fixation par le formol.

Du 2e jour de la nymphose (10 jours à 25°C), époque de l'apparition des premiers myofilaments, jusqu'au stade adulte, l'augmentation en longueur des fibres musculaires ne s'effectue pas sur un rythme uniforme. Du 2e au 3e jour, la longueur de la fibre varie peu; elle est voisine de 0,6 mm. Au contraire, de 3 jours à 4 jours et demi, la croissance est assez rapide, la longueur de la fibre passant de 0,6 à 2 mm environ. Enfin, de 4 jours et demi à 10 jours, époque de l'éclosion, l'allongement semble plus lent. Chez l'imago, cette fibre musculaire atteint de 4,5 à 5 mm.

Les observations au microscope électronique montrent, du 2e au 3e jour, l'apparition du matériel myofibrillaire, puis son extension progressive au sein du sarcoplasme. Rappelons que les premières formations fibrillaires à l'origine des myofibrilles sont des faisceaux denses de filaments très serrés, d'un calibre d'environ 50 Å. Ultérieurement, en dehors de certains segments qui conservent les premiers caractères de ces fibrilles, apparaissent deux types de filaments, gros et fins, dont il est actuellement difficile de savoir dans quelle mesure ils résultent ou non d'une transformation des filaments initiaux (*fig.* 1 et 2). Ainsi se trouve réalisée une alternance, d'abord irrégulière, de segments qui, par leur opacité et les caractères de leurs filaments, rappellent respectivement les sarcomères et les stries Z des myofibrilles de l'adulte (*fig.* 3). Ces formations fibrillaires diffèrent cependant des myofibrilles par un certain nombre de caractères, en particulier, les zones opaques, ou segments intercalaires, ont une longueur de l'ordre du micron et sont donc beaucoup plus grandes que les stries Z de l'imago, qui n'excèdent pas 0,1 μ. D'autre part, les myofila-

ments gros et fins sont dans les mêmes rapports que dans les sarcomères de l'imago; ils forment des ensembles comprenant chacun un gros filament entouré de filaments fins satellites, ensembles qui, contrairement à ce qu'on observe chez l'imago, restent pour la plupart indépendants les uns des autres (*fig.* 4).

Les sarcomères des premiers faisceaux de myofilaments ont une longueur de l'ordre de 2 μ; la longueur des segments intercalaires variant de 0,7 à 1,4 μ et celle des segments renfermant les myofilaments de 1 à 1,5 μ; certains segments intercalaires atteignent parfois plusieurs microns. L'ensemble des aspects observés suggère que les segments intercalaires se raccourcissent progressivement, au fur et à mesure de l'accroissement des myofilaments qu'ils séparent.

De 3 jours à 4 jours et demi, on ne se trouve pas encore en présence de myofibrilles de type définitif; ce n'est que vers la fin de cette période que s'individualiseront des faisceaux de myofilaments dont le développement conduira aux myofibrilles de l'adulte. Les sarcomères sont maintenant limités par des segments intercalaires d'une longueur de 0,15 à 0,25 μ, voisine par conséquent de celle des stries Z de l'imago, et nous les considérerons comme homologues de ces dernières. Quant à la longueur des sarcomères, elle peut varier du simple au double dans une même myofibrille, et excède rarement 2 μ.

Explication des Planches.

Micrographies électroniques de muscles thoraciques longitudinaux dorsaux (coupes longitudinales) chez *Calliphora erythrocephala* (Mg.). Fixation par le glutaraldéhyde tamponné à pH 6 suivie d'une post-fixation par le tétroxyde d'osmium. Coloration par l'acide phosphotungstique (*fig.* 3, 4, 6, 7 et *fig.* 13 à 16) ou par le citrate de plomb (*fig.* 1, 2, 5, 8, 9 et 10), parfois précédé d'un traitement par l'acétate d'uranyle (*fig.* 11 et 12).

Fig. 1. — Faisceaux denses de filaments fins initiaux. Par place des myofilaments se différencient au sein de ces faisceaux (flèches). Nymphe de 55 h (G × 33 000).

Fig. 2. — Faisceau myofibrillaire dans lequel persiste, sur l'emplacement d'un sarcomère, un segment de structure comparable à celle des faisceaux initiaux. Nymphe de 55 h (G × 33 000).

Fig. 3. — Faisceau myofibrillaire assez régulièrement divisé en sarcomères (les segments denses préfigurant les stries Z) en cours de clivage longitudinal. Nymphe de 64 h (G × 33 000).

Fig. 4. — Un sarcomère, montrant les gros myofilaments relativement indépendants les uns des autres; chacun d'eux est accompagné de ses myofilaments fins satellites. Nymphe de 64 h (G × 67 000).

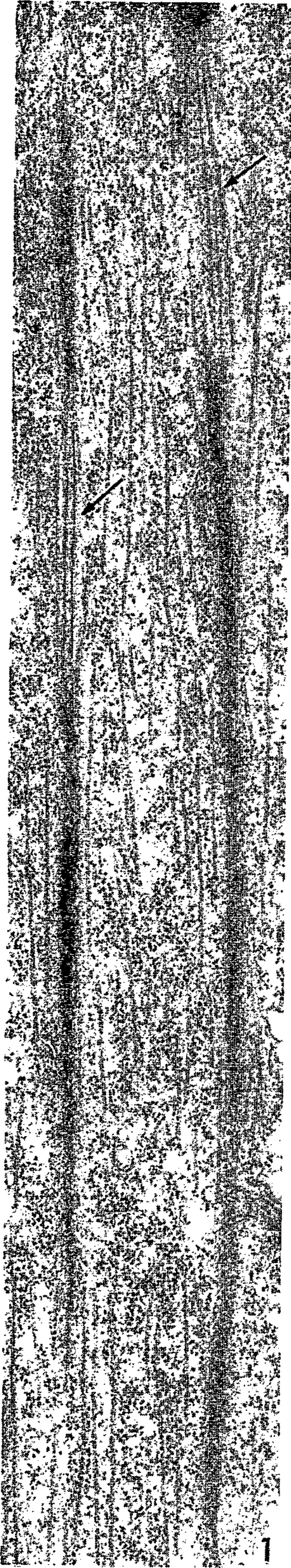
Fig. 5. — Myofibrille dont une strie Z est en cours de clivage oblique. Nymphe de 93 h (G × 40 000).

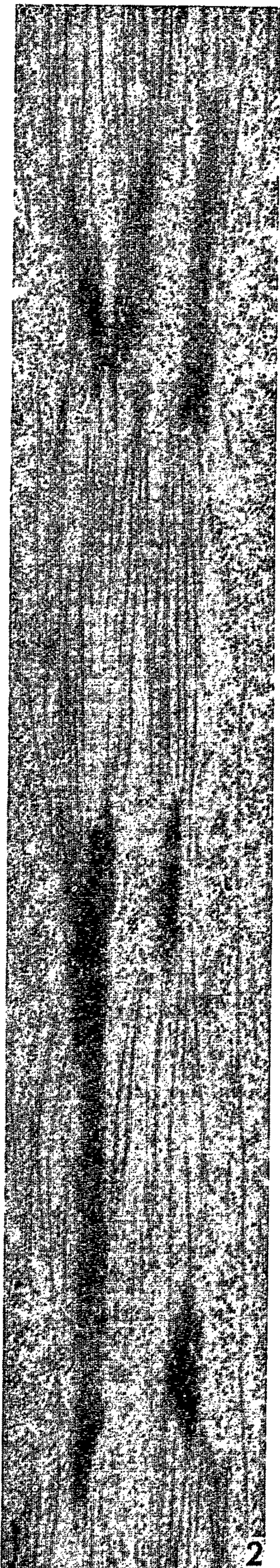
Fig. 6. — Myofibrille dans laquelle se produisent des clivages partiels de stries Z. Nymphe de 102 h (G × 40 000).

Fig. 7. — Début de la formation d'un nouveau sarcomère par clivage d'une strie Z. Autour de la myofibrille, des microtubules. Nymphe de 92 h (G × 39 000).

Fig. 8. — Partage oblique d'une strie Z. Autour de la myofibrille, des microtubules. Nymphe de 92 h (G × 46 000).

Fig. 9. — Détail de la figure 8 (G × 66 000).


1


2


3

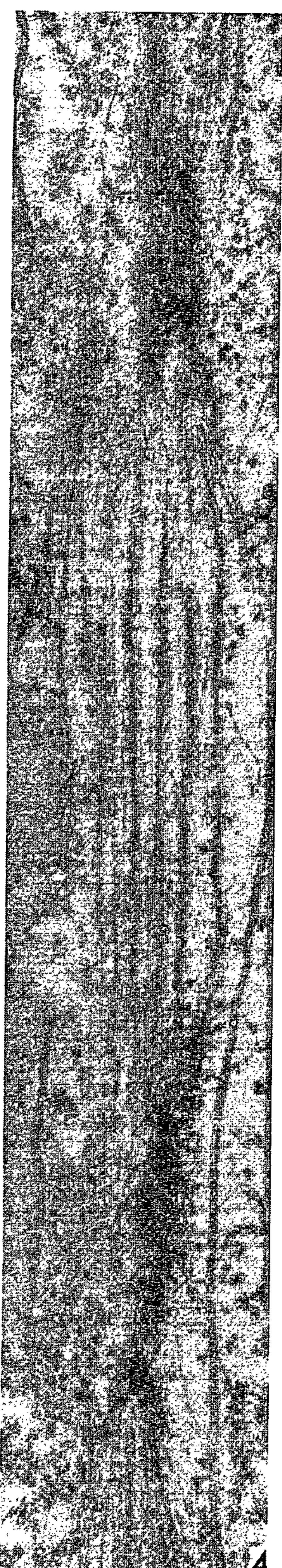
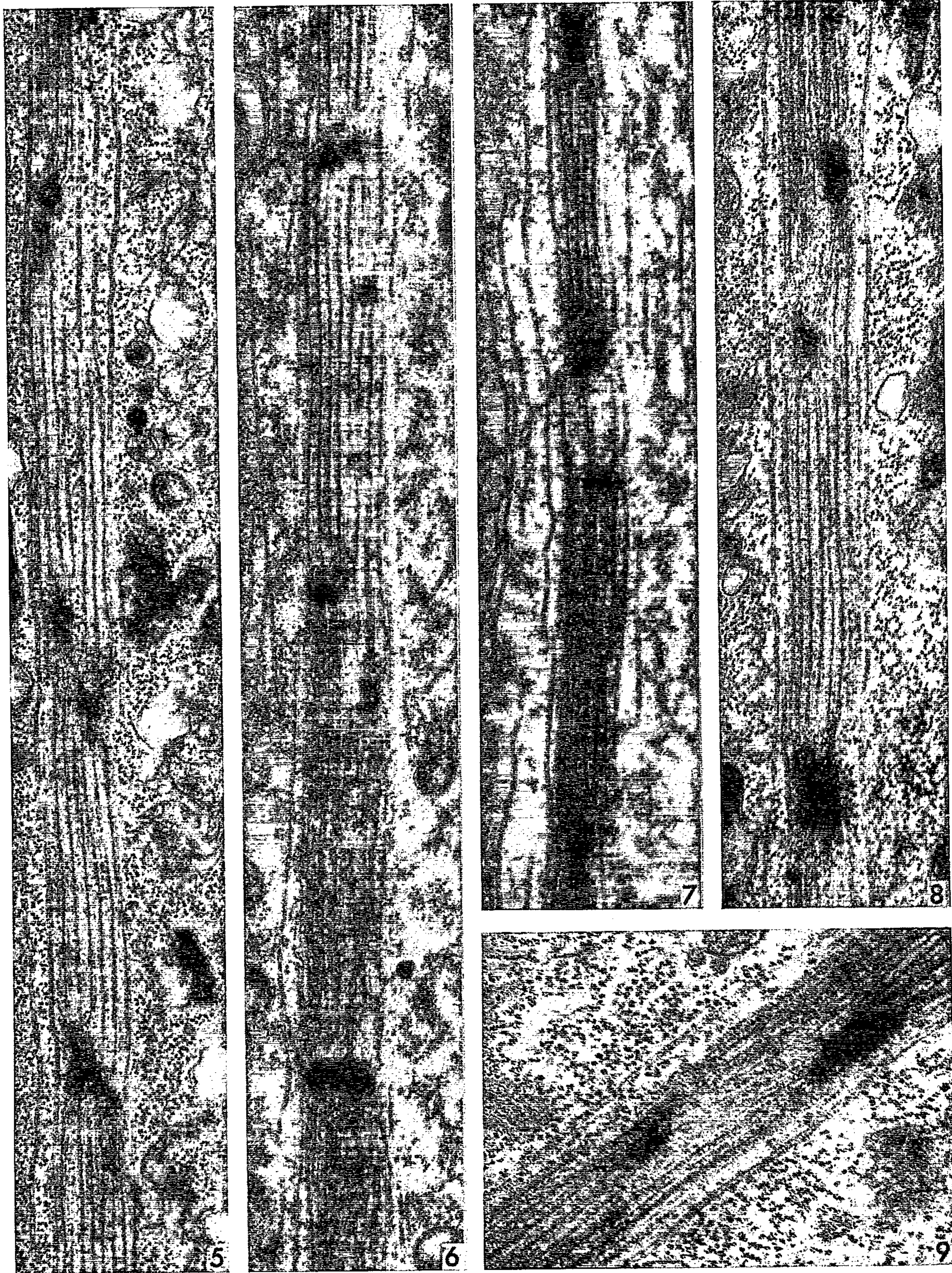
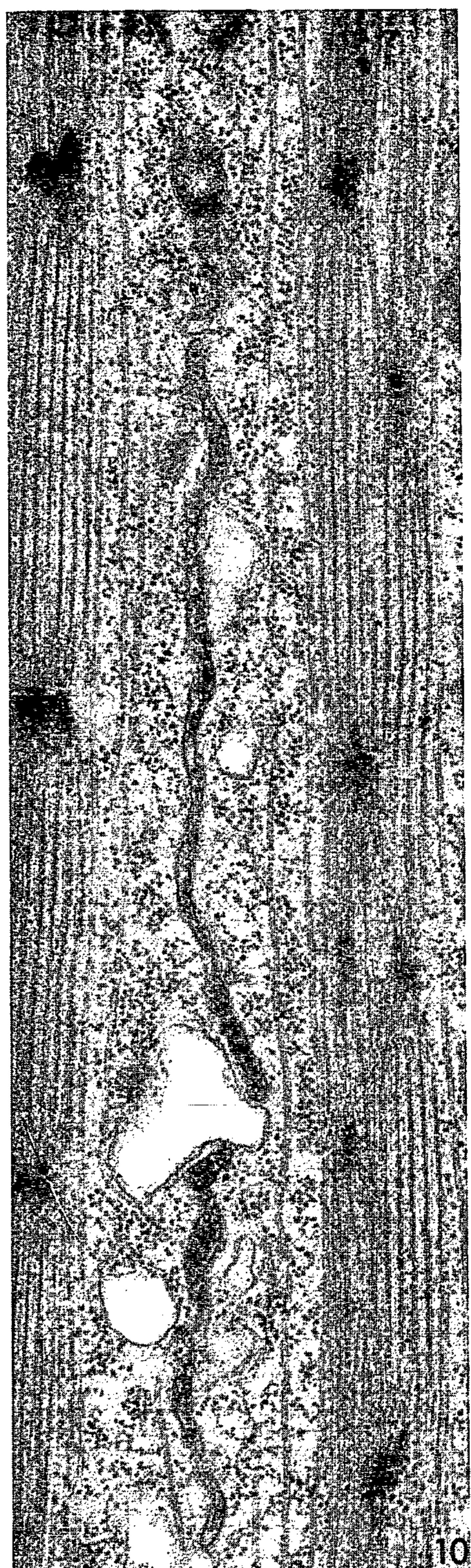
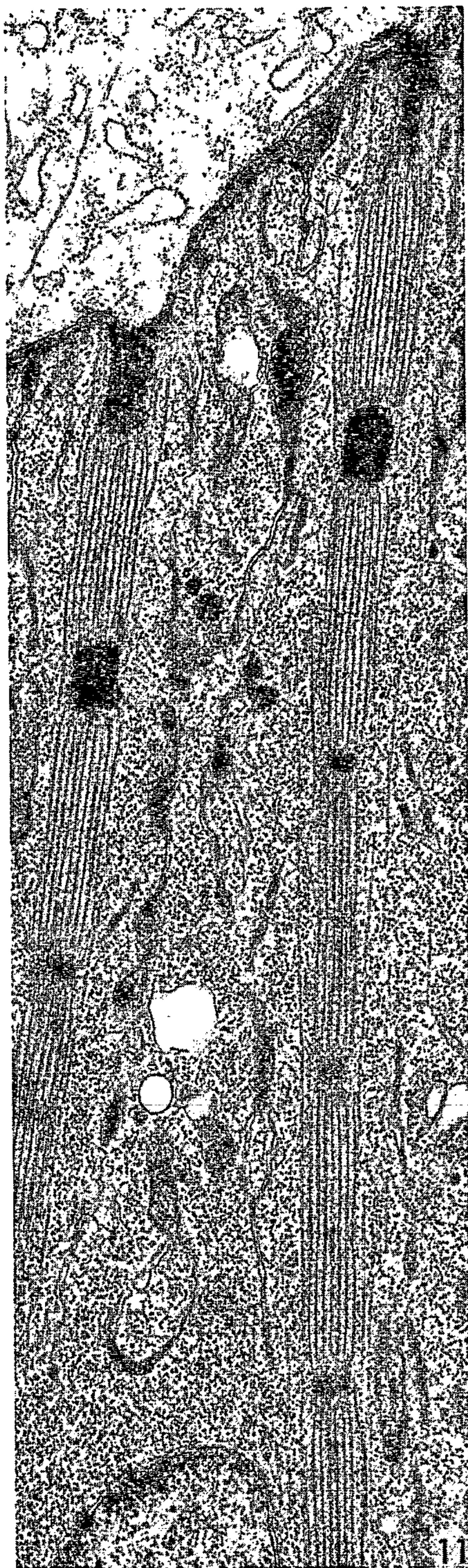

4

PLANCHE II.




10


11

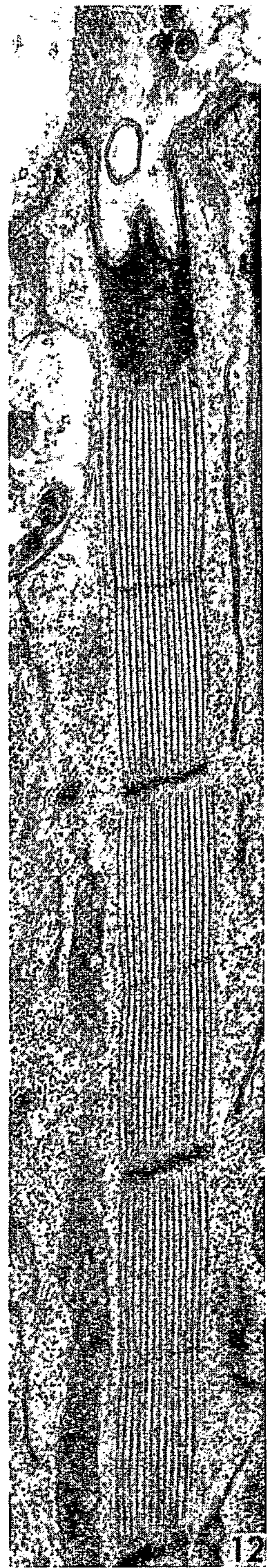
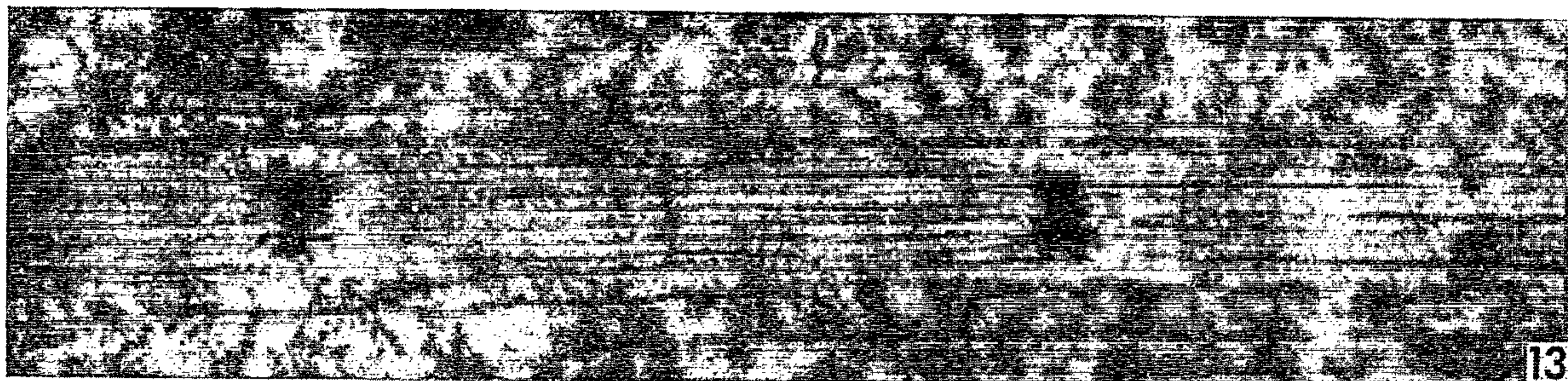
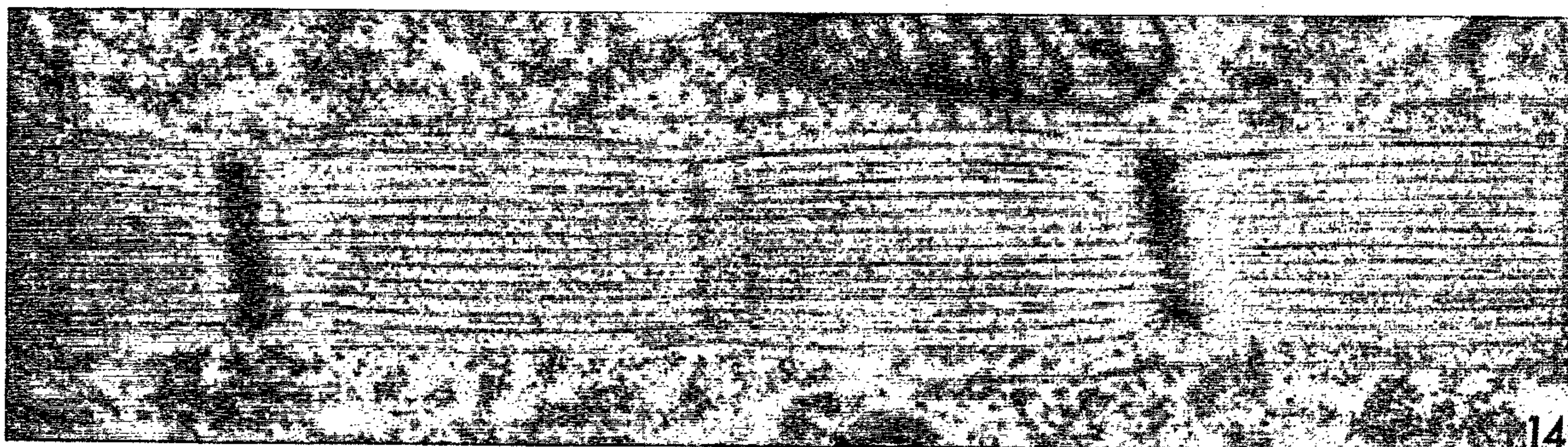
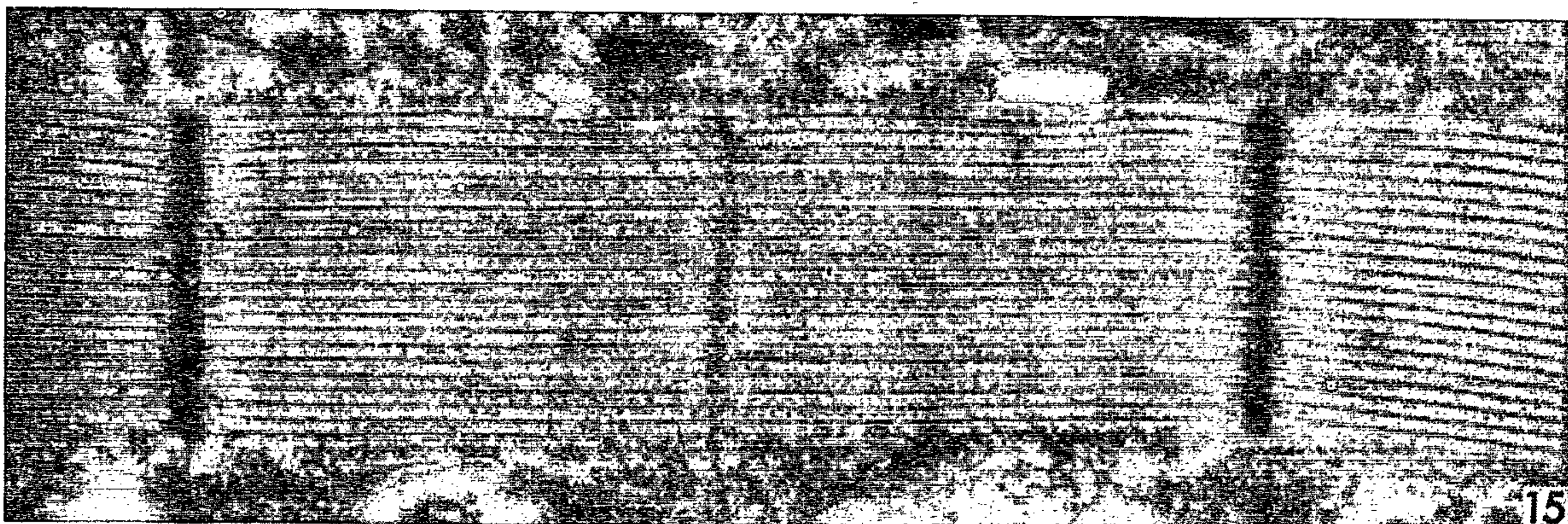

12

Planche IV.







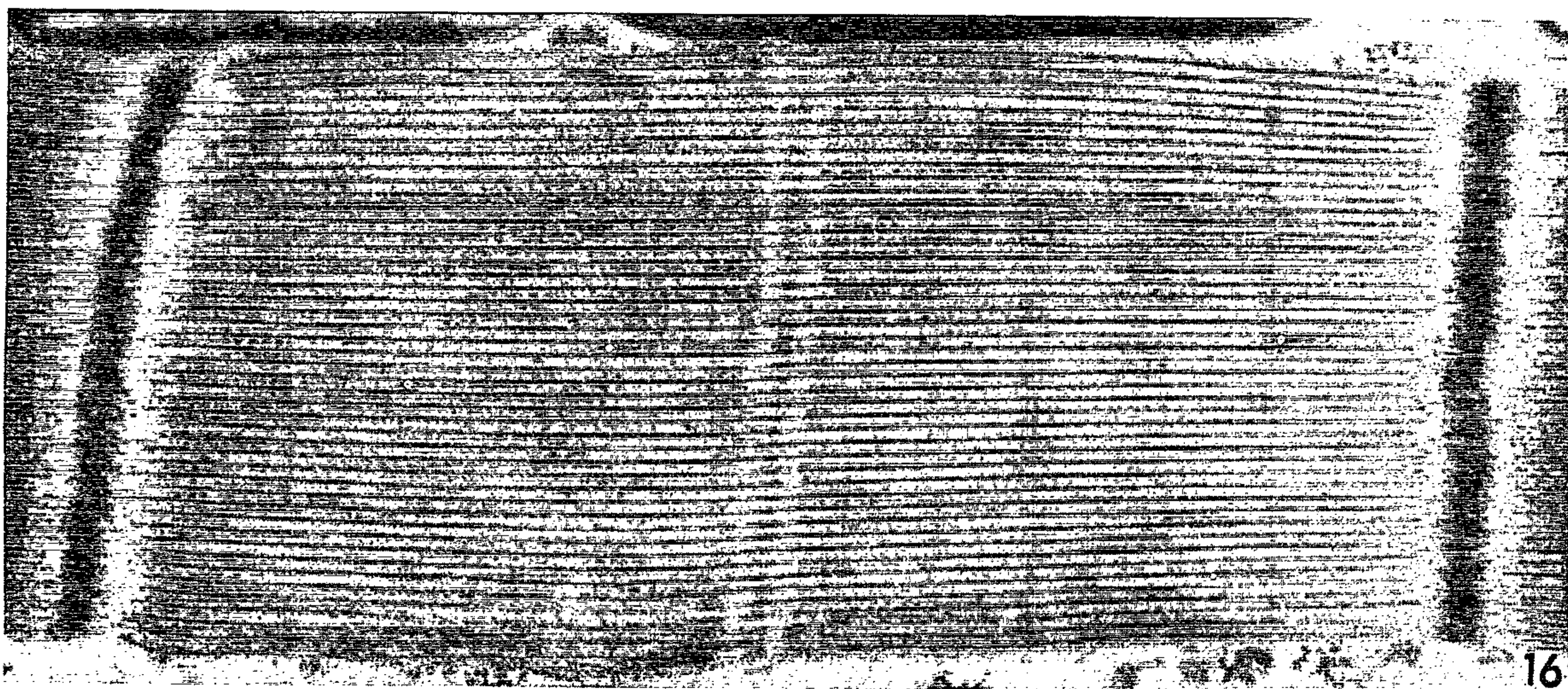


Fig. 10. — Deux myofibrilles dont l'une (*à droite*) est affectée par des partages successifs des stries Z. Nymphe de 92 h (G × 40 000).

Fig. 11 et 12. — Attaches de myofibrilles sur le sarcolemme. Fig. 11 : nymphe de 4 jours 8 h; les segments unitifs terminaux et les stries Z subterminales sont particulièrement longs; Fig. 12 : nymphe de 6 jours 16 h (G × 21 000).

Fig. 13 à 16. — Sarcomères à divers stades de leur croissance. Fig. 13 : nymphe de 5 jours; Fig. 14 : nymphe de 6 jours; Fig. 15 : nymphe de 8 jours; Fig. 16 : imago (G × 42 000).

S'ajoutant à cette évolution générale du matériel myofibrillaire, on observe au niveau des stries Z, des phénomènes d'un ordre très différent : certaines d'entre elles se partagent en deux éléments qui demeurent reliés par des filaments de nature encore indéterminée, d'un calibre d'environ 50 Å (*fig.* 7). Les segments ainsi engendrés s'accroissent, et, lorsqu'ils ont atteint une certaine longueur — de l'ordre de 0,7 μ —, des myofilaments y deviennent apparents; ces derniers augmentent rapidement de longueur, le nouveau sarcomère devenant finalement comparable à ses voisins. Il arrive que la strie Z ne se clive que partiellement; le faisceau myofibrillaire se comporte alors comme deux faisceaux de myofilaments juxtaposés dont les sarcomères sont décalés par le développement de ce nouvel élément. Dans de nombreux cas s'observent des clivages obliques de stries Z (*fig.* 5, 6, 8, 9 et 10). Ces phénomènes entraînent une dislocation du faisceau myofibrillaire qui en est le siège et aboutissent très probablement à son clivage longitudinal.

Vers 4 jours et demi, les myofibrilles acquièrent leurs caractères définitifs : la strie M, qui jusqu'ici faisait défaut, se différencie au milieu de la bande A, et les myofibrilles ne paraissent plus affectées par des clivages.

Jusque vers le 5e jour, les myofibrilles semblent le siège d'une croissance plus active vers leurs extrémités : le segment unitif, qui rattache le dernier sarcomère au sarcolemme, de même que la strie Z qui sépare ce sarcomère du précédent, sont particulièrement longs (*fig.* 11); il en est parfois de même pour la strie Z située entre l'avant-dernier sarcomère et le reste de la myofibrille. Corrélativement la bande A de ces derniers sarcomères est légèrement plus courte que dans les autres. Ultérieurement, ces particularités ne s'observent plus, les sarcomères ultimes étant, comme chez l'imago, égaux ou légèrement plus longs que les autres sarcomères (*fig.* 12).

Comme des auteurs l'avaient déjà noté au cours du développement d'un Acarien [3] ainsi que chez la Drosophile [[3], [4]], la longueur moyenne des sarcomères s'accroît progressivement jusqu'au stade adulte (*fig.* 13 à 16): vers 5 jours, un sarcomère mesure de 1,5 à 2 μ de long; vers 6 jours, de 1,7 à 2,3 μ; vers 7 jours, de 2 à 2,6 μ; vers 8 jours, de 2,3 à 2,9 μ et chez l'imago, de 2,5 à 3,5 μ [5]. Ces mesures ont été effectuées sur un grand nombre de préparations et présentent une certaine homogénéité

du fait que, dans les muscles du vol des Diptères, la bande A s'étend sur presque toute la longueur du sarcomère.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) J. Auber, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 708.

(2) J. Auber, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 668.

(3) J. Aronson, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 11, 1961, p. 147.

(4) S. A. Shafiq, *J. Cell Biol.*, 17, 1963, p. 363.

(5) Précisons que des mesures effectuées chez une imago, à divers niveaux d'un petit groupe de myofibrilles, montrent que la longueur du sarcomère varie entre 2,6 et 3,3 μ.

(*Laboratoire de Cytologie, Faculté des Sciences,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e
Laboratoire de Microscopie
électronique appliquée à la Biologie,
C. N. R. S., 105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

CYTOLOGIE. — *Cytologie fine des spermatocytes de l'Épinoche* (Gasterosteus aculeatus) *: échanges nucléo-cytoplasmiques et formation d'amas de mitochondries.* Note (*) de M. **Ernest Follenius**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans les spermatocytes I de l'Épinoche et du *Lebistes*, il se produit une extrusion du matériel nucléaire à travers les pores du noyau.

Dans le cytoplasme périnucléaire, on distingue une série de touffes de substance osmiophile localisées en face des pores nucléaires. A ce stade, les spermatocytes contiennent également un grand nombre de formations en rosette constituées par des mitochondries groupées autour d'une plage osmiophile d'origine, soit nucléaire soit mitochondriale.

L'interaction entre le noyau et le cytoplasme pose de nombreux problèmes dont celui de la mise en évidence du transfert de substances nucléaires vers le cytoplasme. D'après les données classiques le noyau exerce son influence grâce à des « messagers » passant dans le cytoplasme. Du point de vue morphologique un tel transfert de matériel a été observé dans un nombre assez restreint de types cellulaires. Les études de cytologie classique l'ont décrit dans les cellules nourricières de l'ovaire [(1), (2)] et surtout dans les ovocytes, où les phénomènes d'extrusion de nucléoles ont été signalés chez de nombreuses espèces (3). Au microscope électronique les observations, peu nombreuses, concernent surtout les ovocytes de Vertébrés [(4), (5), (6)], d'Échinoderme (7) ou d'autres types de cellules [(8), (9)].

D'après nos observations, les phénomènes d'extrusion de matériel nucléaire sont très évidents dans les spermatocytes de l'Épinoche qui, par ailleurs, présentent la particularité de former des amas de mitochondries autour de plages cytoplasmiques osmiophiles. Il est intéressant de constater que les images observées dans les cellules de la lignée mâle présentent des analogies avec celles antérieurement décrites dans la lignée femelle de différents Vertébrés [(4), (5), (6)]. Leur étude pose un certain nombre de problèmes de physiologie cellulaire concernant les rapports entre le noyau, le cytoplasme et les mitochondries.

Matériel et méthodes. — Un grand nombre de coupes ultrafines provenant des testicules de quatre Épinoches capturées en été, ont été examinées au microscope électronique.

Le matériel, fixé soit au liquide de Palade soit au glutaraldéhyde puis au Palade a été inclus au « maraglass ». Les coupes ont été colorées à l'acétate d'uranyle et au citrate de plomb.

Observations. — Au début de l'été, les testicules d'un certain nombre d'Épinoche contiennent, en plus des produits sexuels mûrs remplissant les tubules, des spermatocytes groupés en des nids et généralement situés à leur extrémité distale. Ils sont inclus dans la paroi entre les éléments sertoliens dont ils se distinguent aisément par l'allure du noyau et l'aspect du cytoplasme.

Au microscope électronique leur noyau, formé d'un matériel osmiophile d'apparence granuleuse, présente un aspect homogène avec un nucléole central, en général unique. Son hétérogénéité n'est pas très évidente sur nos coupes. La membrane nucléaire, bien conservée par les techniques que nous utilisons, présente la fénestration caractéristique. C'est en face des pores nucléaires qu'on observe dans le cytoplasme des touffes de matériel osmiophile provenant du noyau. Les amas de matériel éjectés sont plus osmiophiles que le cytoplasme environnant. Ces extrusions sont strictement associées aux pores nucléaires (*fig.* 1) et aucune rupture de la membrane nucléaire n'a été mise en évidence. Sur certaines coupes, plusieurs pores sont coiffés par une touffe de matériel expulsé du noyau, mais tous les pores ne semblent pas intervenir simultanément.

Dans le noyau même, le nucléoplasme ne présente aucune structure particulière au voisinage des pores. Contrairement à ce qui a été observé dans les ovocytes, aucune fragmentation du nucléole n'intervient dans les spermatocytes, qui conservent leur nucléole central au cours de cette phase de leur évolution. Il semble que l'extrusion du matériel nucléaire se fasse à un moment très précis de l'évolution du spermatocyte. Il est intéressant de souligner que ce phénomène ne s'observe que dans ce type cellulaire et à cette étape de la spermatogenèse. Dans les cellules voisines : cellules interstitielles de Leydig ou dans les cellules de Sertoli aucune image comparable n'a pu être mise en évidence.

En plus des figures d'extrusion typiques associées aux pores on distingue, dans le cytoplasme, des zones ayant une texture et une osmiophilie comparables à celle du matériel d'origine nucléaire. En absence de données morphologiques ou chimiques apportant la preuve de leur origine nucléaire, il est prudent de les considérer comme des ensembles autonomes. Il n'en reste pas moins, que la présence simultanée des extrusions nucléaires d'une part et des plages osmiophiles cytoplasmiques isolées d'autre part, est très suggestive.

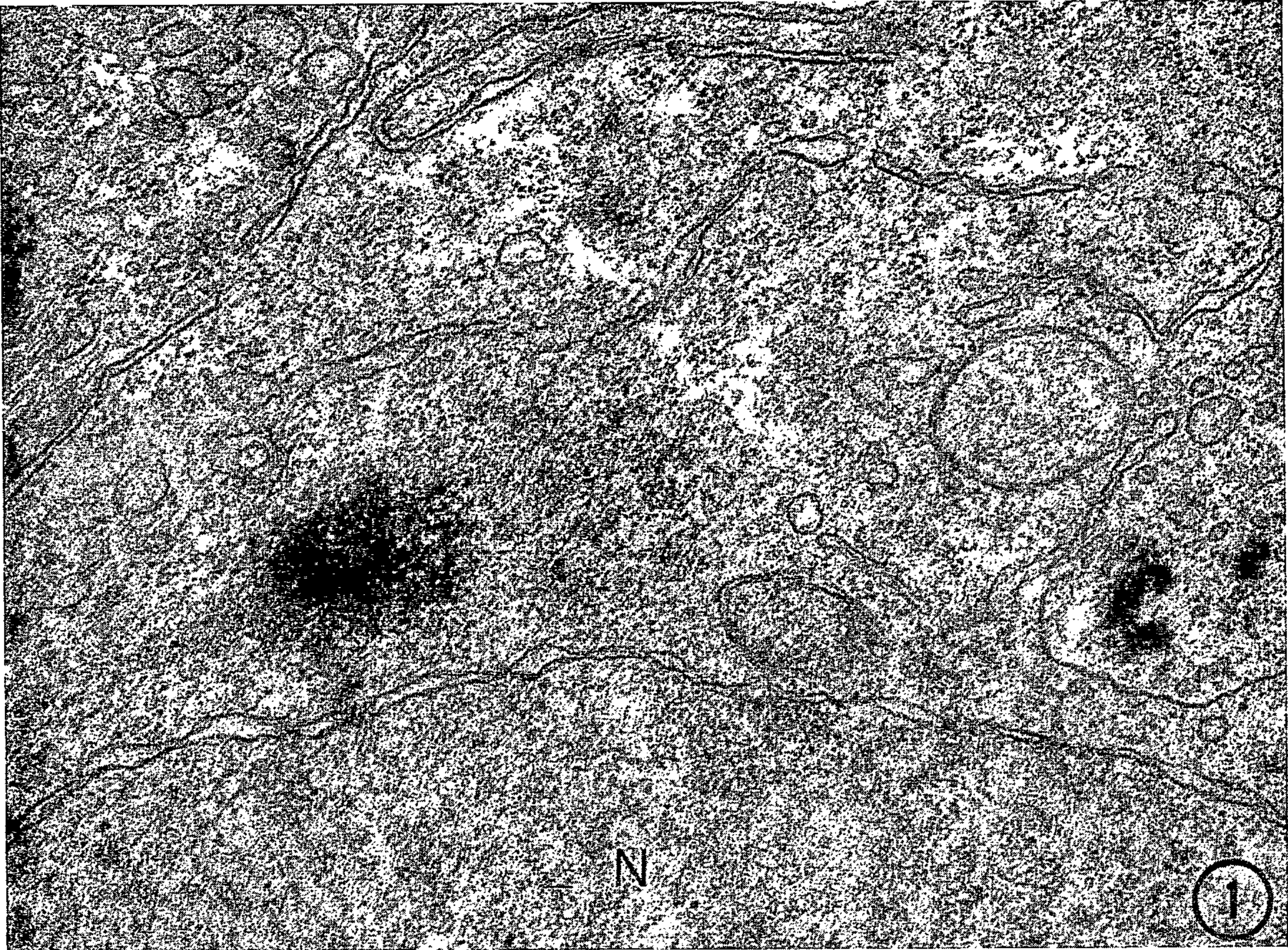
Les plages cytoplasmiques osmiophiles de structure finement fibrillaire peuvent être soit libres soit entourées par un ensemble de mitochondries filamenteuses (*fig.* 2 et 3). La disposition des mitochondries, groupées très étroitement autour de l'amas de matériel osmiophile, réalise une image

Explication des Planches.

Fig. 1. — Extrusion de matériel nucléaire par les pores de la membrane du noyau. Spermatocyte I d'Épinoche. *N*, noyau; Incl. Maraglas; col. acétate d'uranyle + citrate de plomb (G × 45 000).

Fig. 2. — Formation en rosette dans un spermatocyte I d'Épinoche. Relations très étroites entre les mitochondries et le matériel osmiophile situé au centre : Spermatocyte I de l'Épinoche. Technique : id. (G × 45 000).

Fig. 3. — Ensemble de formations, en rosette dans le cytoplasme d'un spermatocyte I de l'Épinoche. Technique : id. (G × 41 250.)


N
1

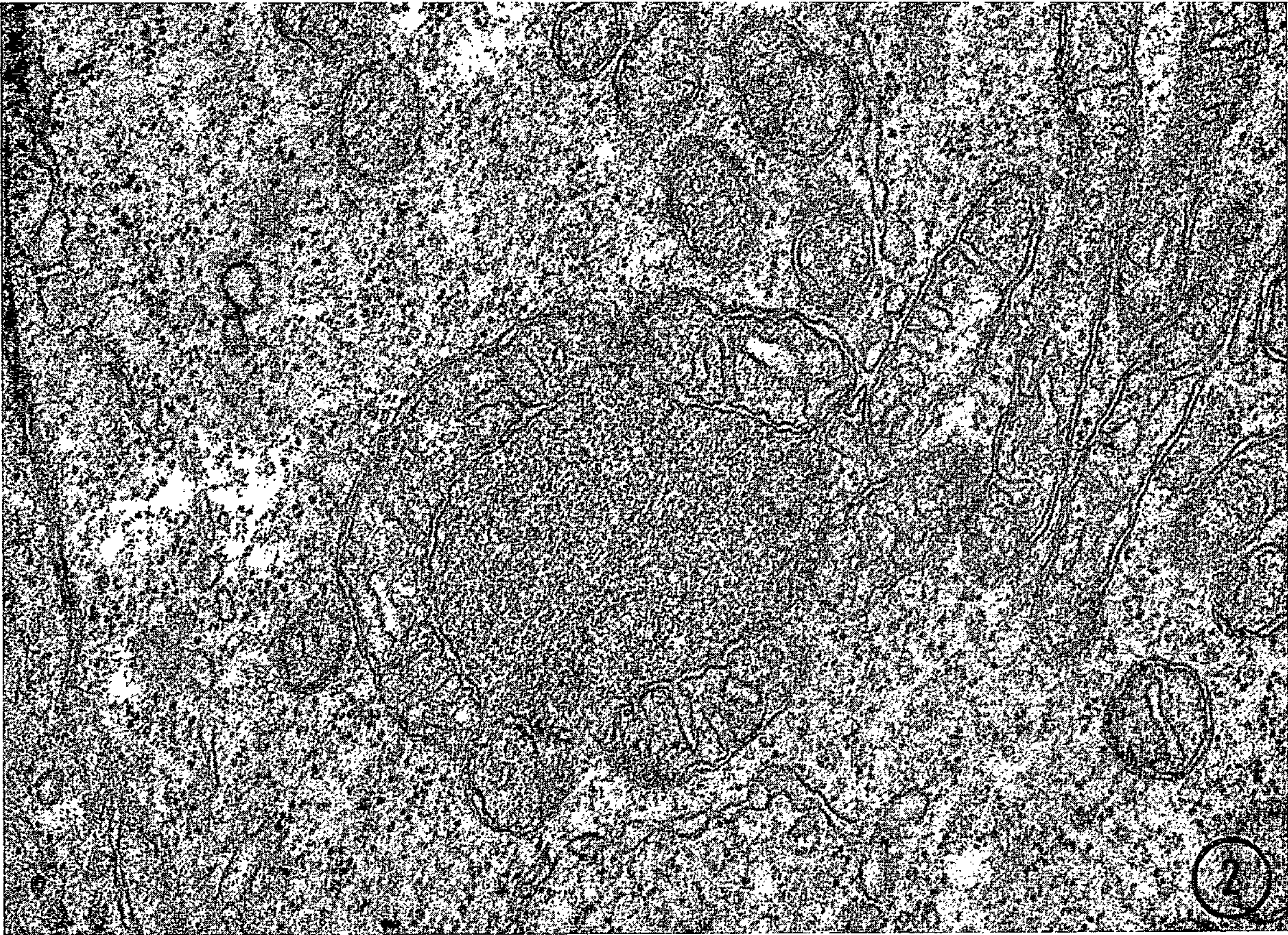
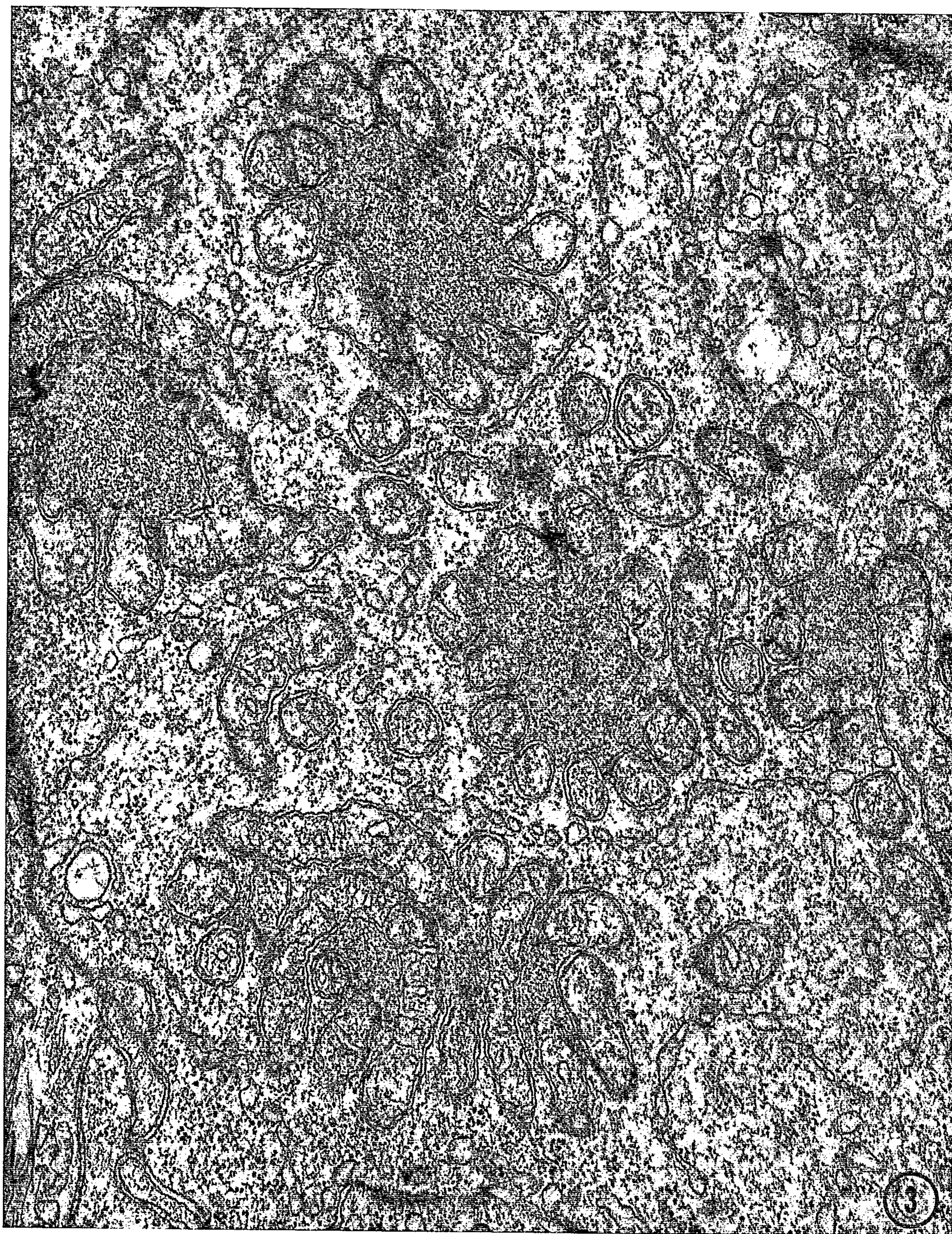

2

Planche II.



tout à fait typique qui n'a été décrite, sous une forme analogue, que dans les ovocytes des Poissons [9]. Chaque spermatocyte contient un grand nombre de ces ensembles (*fig.* 3) qui mesurent en moyenne 1,3 à 1,5 μ de diamètre. Il est très fréquent d'en voir plusieurs sur une même coupe (*fig.* 3). Ils semblent répartis au hasard dans le cytoplasme, mais dans certains cas, nous avons noté une plus grande fréquence de ces ensembles au voisinage de l'appareil de Golgi et du centriole. Leur structure fine, difficile à saisir en raison de l'osmiophilie du matériel, semble surtout caractérisée par une accumulation de matériel fibrillaire dans lequel on distingue quelquefois des profils membranaires. Ces derniers pourraient appartenir à des mitochondries complètement enrobées et coupées tangentiellement. L'étroite association ainsi réalisée suggère l'existence de rapports physiologiques, soit de production, soit d'utilisation, de la substance osmiophile.

Jusqu'ici nous n'avons pu préciser les modalités d'apparition ou de disparition de ces ensembles, qui, quelle que soit leur interprétation, représentent un exemple particulièrement démonstratif d'une activité mitochondriale morphologiquement décelable.

Il est intéressant de rappeler à ce propos les observations de Chèvremont [10] concernant les rapports entre DNA cytoplasmique et les mitochondries, bien qu'actuellement rien ne nous permette d'affirmer que la substance osmiophile soit constituée de DNA ou d'un mélange d'acides nucléiques.

Il existe cependant une similitude d'aspect entre le matériel osmiophile cytoplasmique et le contenu du noyau qui constitue un indice en faveur d'une constitution comparable. Cette similitude d'aspect n'implique pas forcément qu'il soit d'origine nucléaire. Des observations récentes [11] font état de la possibilité de synthèse de matériel du type DNA dans les mitochondries sans qu'on ait pu mettre en évidence, jusqu'à présent, le passage de ce matériel vers le cytoplasme. D'après nos images, l'hypothèse d'une origine mitochondriale du matériel situé au centre des groupes de mitochondries ne peut être écartée.

André [12] avait décrit dans les spermatocytes du Rat un encroûtement osmiophile d'ensembles de mitochondries groupées. Il considère qu'il s'agit de centres de formation de nouvelles mitochondries. Cette hypothèse séduisante ne rend pas compte de tous les problèmes qui se posent à propos de la fonction des formations mitochondriales.

Dans le cas des spermatocytes de l'Épinoche et de ceux de *Lebistes reticulatus* R., il y a simultanément extrusion de matériel nucléaire par les pores et formation d'ensembles groupant les mitochondries autour du matériel osmiophile cytoplasmique. Il s'avère difficile d'établir, dès maintenant, des relations précises entre les deux phénomènes en se fondant uniquement sur des images morphologiques.

L'étude histochimique n'apporte, en raison de la taille relativement faible des structures à considérer, pratiquement aucun renseignement permettant d'envisager d'une façon plus précise l'origine, l'évolution et la fonction de ces amas de mitochondries. Des observations complémentaires devront établir dans quelle mesure le matériel situé au centre de ces formations est d'origine nucléaire ou d'origine mitochondriale.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) P. F. Bonhag, *J. Morphol.*, 96, 1955, p. 381.
(2) F. Schrader et C. Leuchtenberger, *Exp. Cell. Res.*, 3, 1952, p. 136.
(3) J. Brachet, *Biochemical Cytol.*, Acad. Press., 1957.
(4) A. Porte et J. P. Zahnd, 156, 1962, p. 912.
(5) J. P. Zahnd et A. Porte, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3037.
(6) L. A. Miller Jr., *Ve Congrès Int. Mic. Elect.*, Philadelphie, 2, nº 8, 1962.
(7) R. G. Kessel et H. W. Beams, *Exp. Cell. Res.*, 32, 1963, p. 612.
(8) E. Anderson et H. W. Beams, *J. Biophys. A., Biochem. Cytol.*, 2 suppl. 1956, p. 439.
(9) E. de Robertis, *J. Histochem, a. Cytochem.*, 2, 1954, p. 341.
(10) M. Chèvremont, *Pathol. Biol., Semaine Hop.*, 3, 1961, p. 973.
(11) J. A. Parsons, *J. Cell. Biol.*, 25, 1965, p. 641.
(12) J. André, *Ultrastr. Res.*, Suppl. 3, 1962, p. 1-185.
(13) P. L. Maillet et J. Gouranton, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1417.

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale,*
12, *rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les réactions aux hormones sexuelles, des ébauches phalliques de l'embryon des Reptiles.* Note (*) de M. **Albert Raynaud** et Mme **Jeanne Raynaud** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les ébauches des organes génitaux externes des Reptiles se forment à partir d'un amas de cellules mésodermiques recouvert par l'ectoderme; elles s'allongent et acquièrent progressivement des différenciations caractéristiques de l'espèce. Chez la plupart des espèces elles présentent un mode de développement différent chez les embryons des deux sexes; ainsi, dès 1839 Rathke ([2]) notait que les ébauches des phallus des embryons femelles de couleuvre (*Tropidonotus natrix*) cessaient de croître à un stade défini du développement, puis régressaient, tandis que celles des fœtus mâles poursuivaient leur croissance. Ces différences sexuelles se retrouvent chez de nombreux Reptiles et aux approches de l'éclosion, la taille des phallus du mâle et de la femelle diffère soit fortement (c'est le cas par exemple, des espèces du genre *Lacerta*, chez lesquelles les phallus femelles sont absents ou rudimentaires) soit à un degré variable (cas des embryons de *Sternotherus*, d'Alligators, par exemple etc.). L'Orvet (*Anguis fragilis*) représente un cas extrême : ses ébauches phalliques suivent, pendant le développement embryonnaire, une morphogenèse identique dans les deux sexes ([3]) et aux approches du terme de la vie intra-utérine, les phallus ont une morphologie semblable et une taille voisine chez les fœtus des deux sexes.

Madame Dantchakoff ([4]) a montré en 1937, que les hormones œstrogènes avaient la capacité d'inhiber le développement des ébauches péniennes chez les embryons d'une espèce ovovivipare de lézard ([5]); ses observations ont été confirmées et étendues par Dufaure ([6]) chez *Lacerta vivipara*.

Ces constatations nous ont conduit à étudier comment réagissaient aux œstrogènes, les ébauches phalliques des embryons d'Orvet et à comparer leur réaction à celle des phallus d'embryons appartenant à une espèce (le Lézard vert) chez laquelle il existe de grandes différences sexuelles dans le développement fœtal des phallus.

Embryons de lézard vert (Lacerta viridis *Laur.*). — Au cours du développement embryonnaire normal, les phallus des embryons des deux sexes croissent d'abord d'une manière semblable, puis ils régressent chez les embryons femelles, d'une manière totale ou subtotale.

Selon une méthode déjà décrite ([7]) 15 embryons appartenant à deux séries expérimentales ont été traités par l'œstradiol à des stades variables, avant la différenciation sexuelle des glandes génitales; les uns ont reçu une dose de 10 à 20 μg de benzoate d'œstradiol en solution dans l'huile d'olive vierge, les autres du « benzogynœstryl-5 » de la maison Roussel (doses correspondant à 50 à 200 μg de benzoate d'œstradiol). Au moment

du sacrifice, 14 à 31 jours après l'injection, les fœtus traités (pesant de 70 à 521 mg) des deux sexes, ne possédaient pas d'ébauches phalliques ou seulement des vestiges microscopiques de ces ébauches [*voir* (7)]. Dans une autre expérience, quatre embryons (1 ♂ et 3 ♀) qui ont été traités au moment de la différenciation sexuelle des gonades par une dose de 50 à 100 µg de benzoate d'œstradiol, ne possédaient 18 à 24 jours plus tard, que des phallus de taille très réduite.

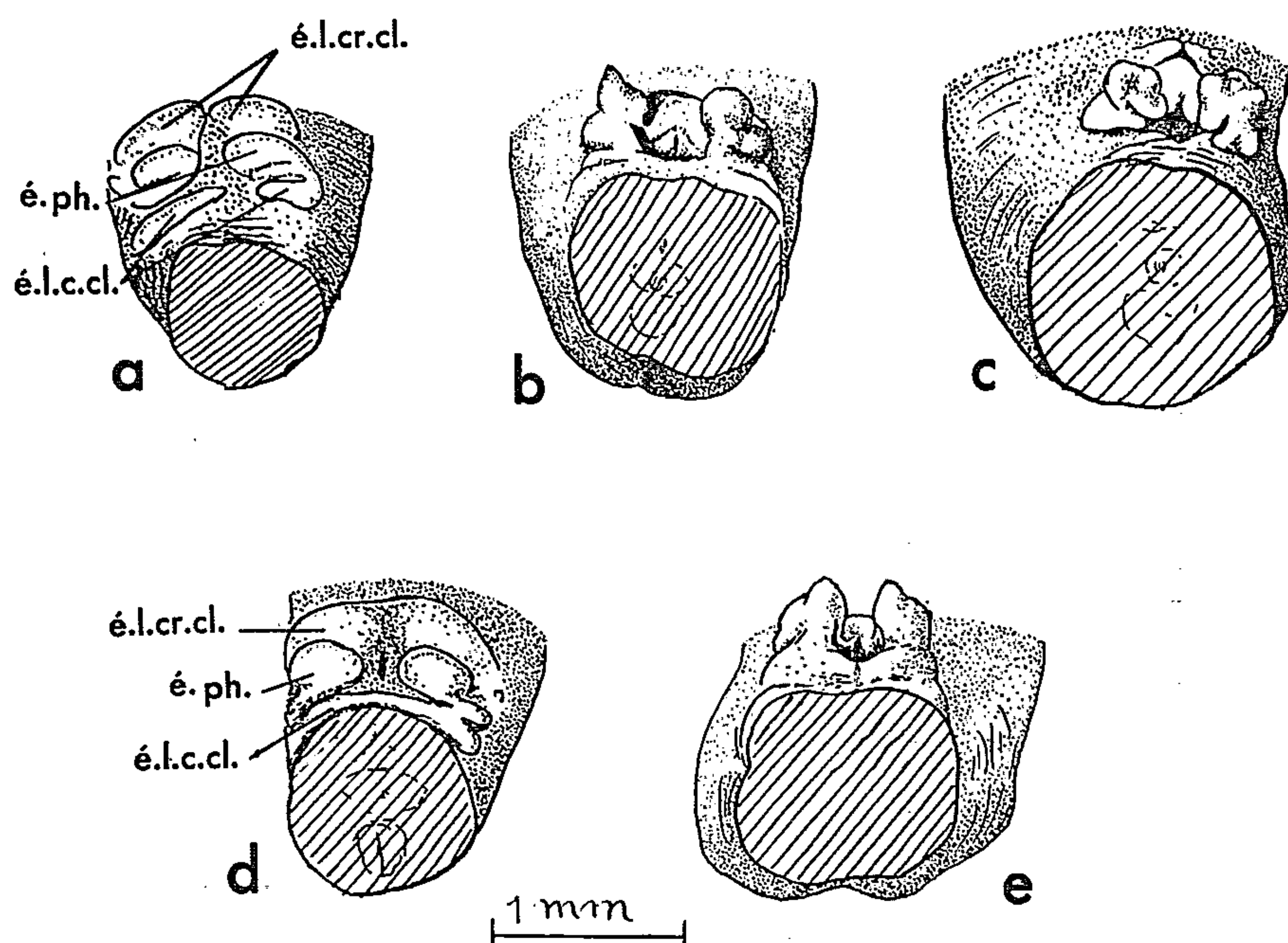


Fig. *a* à *e*. — Dessins à la chambre claire (G × 16) de la région cloacale d'embryons d'Orvet traités à l'œstradiol et d'embryons témoins.

a : Ébauches phalliques (é. ph.) d'un embryon d'Orvet pesant 56 mg, traité par 16 µg de benzoate d'œstradiol au stade de 30 mg; ces ébauches sont comparables à celles de l'embryon témoin (*fig. d.*). (é. l. cr. cl. et é. l. c. cl. : ébauches de la lèvre crâniale et de la lèvre caudale du cloaque.)

b et *c* : Ébauches phalliques d'embryons d'Orvet traités respectivement, l'un au stade de 30 mg, l'autre au stade de 45 mg, par 25 µg et 33 µg de benzoate d'œstradiol et sacrifiés respectivement 16 jours (*fig. b*, poids : 112,5 mg) et 22 jours (*fig. c*, poids : 135,5 mg) après l'injection; les phallus de ces embryons sont un peu moins bien développés que ceux du témoin (*fig. e*, embryon de 137 mg, témoin de l'embryon représenté sur la figure *b*).

Embryons d'Orvet (Anguis fragilis *L.*). — L'hormone œstrogène a été introduite dans la cavité allantoïdienne ou dans le vitellus d'œufs d'Orvet se développant *in vitro* (8). Deux séries d'expériences ont été effectuées.

a. Dans la première série, de très jeunes embryons ont été soumis à l'influence œstrogène aux tout premiers stades de la formation des ébauches phalliques, donc bien avant l'époque de la différenciation sexuelle des glandes génitales; huit embryons traités et cinq témoins, appartenant à deux portées et pesant de 30 à 45 mg au moment de l'injection, ont été utilisés; les embryons traités ont reçu dans la cavité allantoïdienne, une

dose de 16 à 50 μg de benzoate d'œstradiol (« benzogynœstryl-5 », Roussel;) les témoins, une injection de 1/200 à 1/50 ml de solvant; les ébauches phalliques des embryons traités à l'œstradiol ont continué à se développer (*fig. a*); 16 à 22 jours après l'injection de doses de 25 à 33 μg de benzoate d'œstradiol, les embryons traités possèdent des phallus bien individualisés (*fig. b* et *c*) mais moins différenciés que ceux des témoins (*fig. e*) : leur taille est réduite, leur partie distale moins élevée et le sillon spermatique un peu plus court; mais la configuration générale de ces phallus est conservée; sur les coupes histologiques on reconnaît dans l'axe du phallus, le faisceau musculaire qui formera le muscle rétracteur; dans la partie distale, les cellules mésodermiques sont anormalement serrées. Chez un embryon traité par 50 μg de benzoate d'œstradiol, sacrifié 16 jours plus tard, pesant 114 mg, les phallus sont présents mais courts, et peu différenciés.

b. Dans la deuxième série, des doses de 14 à 40 μg de benzoate d'œstradiol ont été administrées à des embryons pesant de 50 à 70 mg, donc peu avant le stade de la différenciation sexuelle des gonades; 10 à 17 jours après l'injection, les embryons traités présentent des phallus dont la taille est réduite par rapport à celle des phallus des témoins et dont la différenciation a été retardée (le sillon spermatique n'est bien individualisé que dans la moitié inférieure des phallus).

Ces expériences montrent que les phallus de l'embryon d'Orvet réagissent aux hormones œstrogènes différemment de ceux de l'embryon de Lézard vert : chez ce dernier une dose de 10 à 20 μg de benzoate d'œstradiol injectée avant la différenciation sexuelle des gonades, suffit pour inhiber totalement le développement des ébauches phalliques; chez l'embryon d'Orvet, des doses de 25 à 35 μg de benzoate d'œstradiol injectées très précocement, dès les premiers stades de la formation des ébauches phalliques, ou quelque temps avant la différenciation sexuelle des gonades, n'inhibent pas le développement de ces ébauches mais ralentissent simplement leur croissance et leur différenciation. Si l'on tient compte du fait que ces doses de 25 à 35 μg, sont considérables pour des embryons pesant de 30 à 45 mg, on peut en induire que les ébauches phalliques de l'embryon d'Orvet ne doivent probablement pas être sensiblement altérées dans leur croissance par des doses physiologiques d'hormone œstrogène, ni probablement par les sécrétions hormonales présumées de l'ovaire embryonnaire; c'est sans doute là une des raisons, qui font que les phallus de l'embryon femelle d'Orvet se développent, tout au long de la vie embryonnaire et fœtale, d'une manière semblable à ceux des embryons de sexe mâle. C'est sans doute dans la constitution histochimique différente des tissus de l'ébauche phallique de l'Orvet et du Lézard vert que réside la cause des différences spécifiques de réaction de ces ébauches à l'hormone œstrogène. Il est possible que l'embryon d'Orvet représente un type

primitif chez lequel les ébauches phalliques ont la capacité de se développer sans être notablement influencées par les sécrétions des glandes génitales embryonnaires, ces ébauches étant très peu sensibles aux hormones œstrogènes, et seulement légèrement sensibles à l'action stimulante des hormones testiculaires [(3), (9)].

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M.-C. Lefebvre du C. N. R. S.

(2) H. Rathke, *Entwickelungsgeschichte der Natter* (Coluber Natrix), Kœnigsberg, 1939.

(3) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1966 et 2721.

(4) V. Dantchakoff, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 424 et *Wilhem Roux Arch. f. Entwickl. d. Organismen*, 138, 1938, p. 465-521.

(5) L'espèce de lézard étudiée n'est pas mentionnée par Mme Dantchakoff; il s'agit d'une forme ovovivipare car l'auteur indique que les œufs se développent dans les oviductes et qu'au moment où elle les extrait hors de l'oviducte (deux à trois semaines avant la ponte) ils sont dans un état de développement correspondant à celui d'un embryon de poulet de 3 à 4 jours d'incubation.

(6) J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1130.

(7) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4611.

(8) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4134.

(9) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4822.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, 20, rue des Moulins, Sannois, Val-d'Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude électrophysiologique d'un mécanisme de facilitation des réponses de l'aire visuelle du Chat.* Note (*) de Mlle **Valentine Bonnet** et Mme **Roselyne Briot**, transmise par M. Frédéric Bremer.

Chez le Chat, « préparation encéphale isolé », l'étude des réponses de l'aire visuelle (aire 17 ou zone contiguë dans l'aire 18) [1] à deux brefs stimulus successifs portés chacun sur l'un des nerfs optiques, a révélé l'existence de deux phases de facilitation de la réponse au deuxième stimulus [2]. La première phase suit à bref intervalle (0 à 10 ms) le stimulus conditionnant, et s'explique par la sommation de potentiels synaptiques d'excitation. La deuxième commence généralement 60 à 100 ms plus tard et se prolonge souvent pendant plus de 100 ms. Le mécanisme de cette facilitation tardive n'a pas été précisé. Il a fait l'objet de notre étude.

Techniques. — Déjà décrites [3]. Stimulation par ondes rectangulaires (de 0,2 à 0,5 ms de durée) des deux nerfs optiques ou d'un noyau genouillé latéral. Enregistrements simultanés des réponses de l'aire visuelle en dérivation monopolaire de surface et des potentiels focaux dans la profondeur de l'écorce (800 à 1200 μ) par microélectrode d'acier de diamètre terminal 5 à 10 μ. Amplificateurs à liaison directe ou de grande constante de temps (1 s) permettant l'enregistrement de variations de potentiel de longue durée.

Résultats. — Dans les conditions de nos expériences, une facilitation de la réponse corticale au deuxième des deux stimulus se succédant à grand intervalle (80 à 200 ms) a été observée non seulement par application binoculaire des chocs sur l'un et l'autre nerfs optiques, mais aussi lorsque les stimulus conditionnant et servant d'épreuve étaient portés sur le même nerf (ipsilatéral ou contralatéral) ou sur le corps genouillé latéral.

Ainsi que l'avait signalé Bremer [2], la localisation corticale prépondérante du processus de facilitation révélé par la potentiation de la réponse de surface de l'écorce est mise en évidence par l'absence ou l'insignifiance et le sens variable de la modification d'amplitude de la volée d'influx géniculocorticale représentée par la pointe positive initiale de la réponse. Par contre, les composantes ultérieures de la réponse au stimulus explorateur sont toutes plus ou moins fortement amplifiées.

Dans la profondeur de l'écorce, les caractéristiques de la réponse facilitée sont les suivantes : la dernière onde négative à sommet arrondi (*fig.* 2, A et H), qui correspond à l'onde positive 4 de surface, est remplacée par une flèche de grande amplitude qui traduit une brusque décharge d'influx synchrones (*fig.* 1, D et E; *fig.* 2, B, C et D). Cette pointe est souvent suivie d'une onde positive qui représente sans doute, à la fois l'image en miroir de l'onde réactionnelle négative de surface et l'hyperpolarisation des neurones qui fait suite à leur décharge d'influx.

Aucune modification de l'activité électrique de surface n'est généralement observée à la suite du stimulus conditionnant. Par contre, la dérivation intracorticale des réponses au niveau des cellules pyramidales visuelles, révèle régulièrement l'apparition tardive, après la réponse à un stimulus conditionnant à action facilitante, d'une onde négative de longue durée (plus de 100 ms), souvent de grande amplitude. Cette onde négative se greffe sur la phase descendante terminale du complexe négatif, qui représente en profondeur la réponse au stimulus conditionnant ([3]) (*fig.* 1,

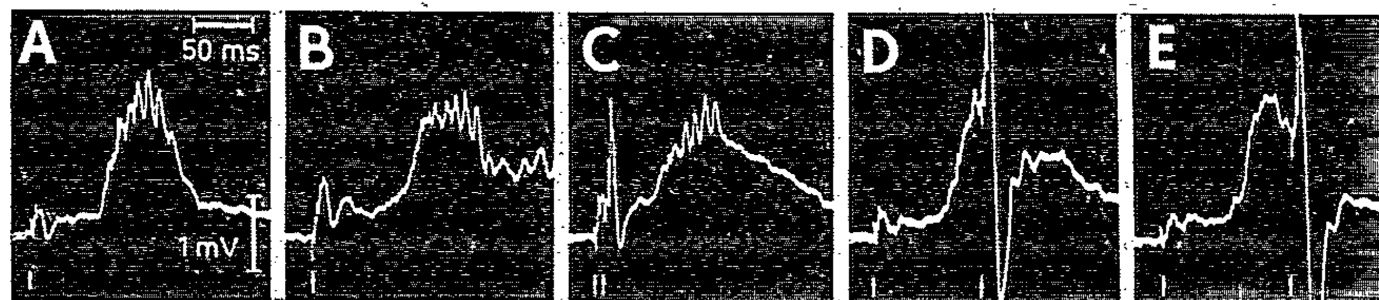


Fig. 1.

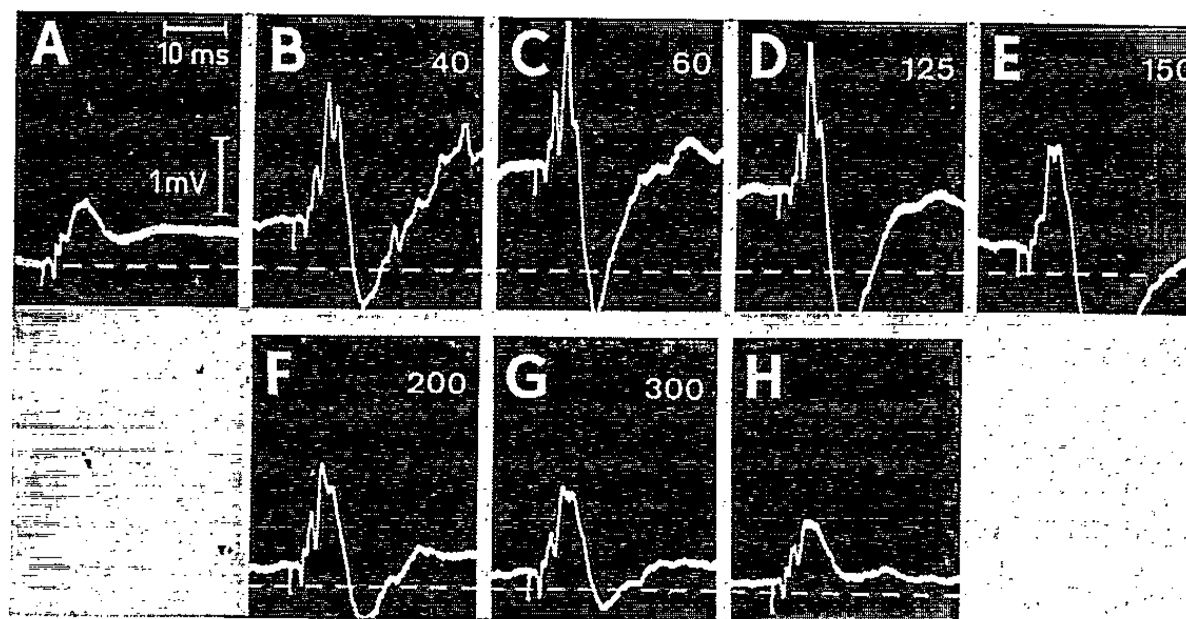


Fig. 2.

A et B) ou en est séparée par une phase de retour de la ligne de base au voisinage de son voltage initial. Elle est souvent surmontée d'une bouffée de petites ondes rapides (*fig.* 1, A et B), et parfois, d'une décharge d'influx unitaires.

La facilitation tardive de la réponse visuelle au stimulus servant d'épreuve est étroitement liée à l'apparition de cette onde négative lente. En effet, lorsqu'après la facilitation initiale (stimulus simultanés ou très proches (*fig.* 1, C) l'intervalle des deux stimulus est progressivement augmenté, une nouvelle facilitation de la réponse se manifeste dès que cette dernière se superpose à la phase ascendante de la négativité lente, à un niveau de dépolarisation d'amplitude suffisante. La facilitation augmente ensuite avec le voltage de la négativité, atteint une valeur maximale, s'y maintient tant que l'amplitude de l'onde est suffisante, puis décroît avec l'onde négative et disparaît en même temps qu'elle (*fig.* 2).

Dans les expériences où la réponse au stimulus conditionnant n'était pas suivie d'une négativité lente, aucune facilitation tardive de longue durée n'était observée. Dans ce cas cependant, la succession a bref intervalle de deux stimulus conditionnants pouvait faire apparaître la négativité tardive et avec elle, la facilitation de la réponse à un troisième stimulus testant. L'augmentation de l'intensité du stimulus conditionnant avait le même effet.

Une injection intraveineuse de pentobarbital, qui déprime fortement ou même abolit la deuxième phase de facilitation de la réponse de l'aire visuelle ([2]), entraîne simultanément une diminution progressive de la négativité lente, puis sa disparition. Ce double effet est réversible.

En résumé, il existe, chez le chat non narcotisé, un lien étroit entre la facilitation tardive des réponses de l'aire visuelle suscitée par la succession de deux volées d'influx corticipètes et l'apparition, au niveau de la couche réceptrice corticale, d'une onde négative de longue durée. Cette négativité neuronique, qui se développe progressivement après le stimulus conditionnant, résulte vraisemblablement d'une sommation de potentiels synaptiques dépolarisants provoqués par l'arrivée à l'écorce d'une succession d'influx asynchrones. Cette décharge prolongée d'influx corticipètes pourraît être en rapport avec le potentiel négatif tardif produit dans le corps genouillé par la stimulation du nerf optique ([4]). D'autre part, divers caractères de la négativité corticale suggèrent la participation, à sa production, de structures du système nerveux non spécifique que nous essayons de déterminer.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) D. H. Hubel et T. N. Wiesel, *J. Neurophysiol.*, 28, 1965, p. 229-289.
([2]) F. Bremer, *Arch. Ital. Biol.*, 102, 1964, p. 333-371.
([3]) V. Bonnet, *Arch. internat. Physiol.*, 69, 1961, p. 609-616.
([4]) P. O. Bishop et R. Davis, *J. Physiol.*, 154, 1960, p. 514-546.

(*Département de Neurophysiologie générale,*
C. N. R. S., Institut de Neurophysiologie,
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Sommations réflexes dans les taxies anodiques des Poissons en réponse à un courant continu ou interrompu.* Note (*) de M. **Marc Blancheteau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Scheminsky (1936) ([1]) a mis en évidence l'action *directe* du courant continu sur les fibres motrices longues de la moelle des Téléostéens dans les deux réactions suivantes : en courant ascendant (animal faisant face à la cathode), nage évoluant en tétanie par excitation directe catélectrotonique; en courant descendant (face à l'anode), paralysie flasque ou « narcose » par inhibition directe anélectrotonique.

Or, si le processus décrit par Scheminsky suffit à rendre compte des réactions du sujet au courant continu ascendant, il n'en est pas de même pour ce qui est du courant continu descendant; et notamment pour les deux *taxies vers l'anode* qu'on peut décrire comme suit :

— Tout d'abord, pour des seuils d'excitation inférieurs à ceux qui déterminent la narcose, l'animal présente une nage rapide et souple (nage de type 1) décrite par la plupart des auteurs;

— D'autre part et surtout, si l'on dépasse le stade de la narcose en augmentant l'intensité du courant stimulant, une nouvelle taxie se manifeste pour des seuils 4 à 5 fois supérieurs à ceux de la nage de type 1, sous forme d'une nage mal coordonnée et *déséquilibrée* (nage de type 2) qui évolue en tétanie pour un stimulus encore plus intense [Blancheteau et coll. 1961, p. 68 et 98 ([2])].

Par ailleurs en *courant interrompu* (C. I.) *descendant* (échelons rectangulaires de 2 ms répétés toutes les 10 ms par exemple), on n'observe jamais de narcose flaccide, mais une nage vers l'anode (nage de type 3) rapide, équilibrée, peu souple, qui évolue en tétanie pour des intensités supérieures, et dont le seuil de réaction est de l'ordre de celui de la nage de type 1 [Blancheteau et coll. 1963 ([3])].

Si les effets directs du courant continu descendant sur les fibres motrices cérébro-spinales se traduisent par une dépression de la motricité, on voit mal comment ils pourraient rendre compte des taxies; il faut donc penser que celles-ci ressortissent à des processus de nature différente, c'est-à-dire à des *réflexes*. Cette conception est d'ailleurs en accord avec la théorie électrotonique invoquée par Scheminsky lui-même, à la suite de Loeb d'ailleurs (1918) ([4]) : en courant descendant l'élicitation et la conduction d'influx afférents spino-mésencéphaliques doivent se trouver facilitées, et donner lieu à des réponses réflexes centrales.

D'autre part tout se passe comme si la taxie en C. I. descendant (nage de type 3) était *similaire* à celle qu'on constate en courant continu (C. C.) à un seuil élevé (nage de type 2), puisqu'elle aussi évolue en tétanie si l'on dépasse son seuil de réaction, et non en narcose comme la nage de type 1,

malgré la proximité qu'on constate entre ses seuils et ceux de cette dernière réaction.

La première de ces inférences est vérifiée par le fait que les nages en courant descendant sont supprimées par les *anesthésiques* (alors que la taxie cathodique ne cesse qu'après démyélation), tels que l'uréthane qui supprime la seule nage de type 1, et que la xylocaïne qui fait cesser en outre les nages de type 2 et 3. Ces deux dernières réactions ne sont pas supprimées par *spinalisation* ou par *destruction du mésencéphale*, et leur

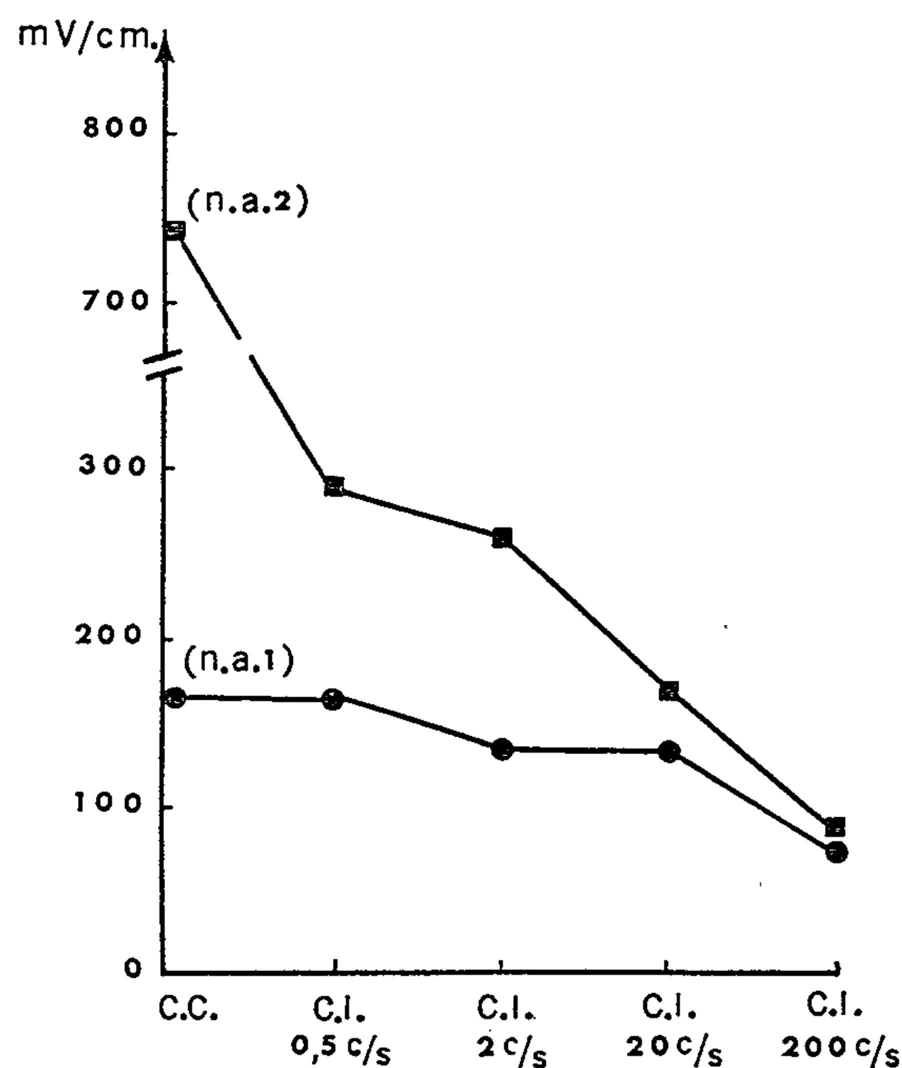


Fig. 1. — Seuils moyens de nage anodique (n. a.) en courants continu (C. C.) ou interrompu (C. I.) à diverses fréquences, la fraction temporelle de fermeture étant tenue constante : 1/3. Ces valeurs, exprimées en gradient de tension du champ (mV/cm), ont été mesurées sur quatre anguilles à l'état normal (tracé inférieur), puis 4 jours après spinalisation (tracé supérieur).

seuil n'est pas modifié ([5]), alors que la nage de type 1 cesse à la suite d'une de ces lésions, laissant place à la seule « narcose » dont le seuil est alors très abaissé. Ces traitements respectent les fibres motrices longues et ne peuvent donc supprimer les taxies anodiques que par rupture d'un *arc réflexe*, dont le centre est mésencéphalique pour la nage de type 1, et médullaire pour les nages de type 2 et 3; cette similarité physiologique entre ces deux dernières réactions vérifie d'ailleurs la seconde inférence formulée plus haut.

En fait, il apparaît que la nage de type 2 est le seul réflexe natatoire purement médullaire, ne présentant aucun déficit du fait de la spinalisation. Ceci serait également vrai pour la nage de type 3 si l'on se bornait à utiliser des courants interrompus de fréquences égales ou supérieures à 100 c/s

environ; mais si l'on met en œuvre des courants interrompus de *fréquences de plus en plus basses* avec des durées de passage de courant de plus en plus longues (ce qui rapproche le type de stimulation de celui du courant continu), on constate un relèvement progressif des seuils de la nage de type 3 après spinalisation. C'est ce que montrent les figures 1 et 2 : le déficit est d'autant plus marqué que le stimulus électrique est *moins itératif*.

Ainsi, après spinalisation, la nage de type 3 peut donc présenter un déficit partiel variant de façon continue en fonction de la fréquence

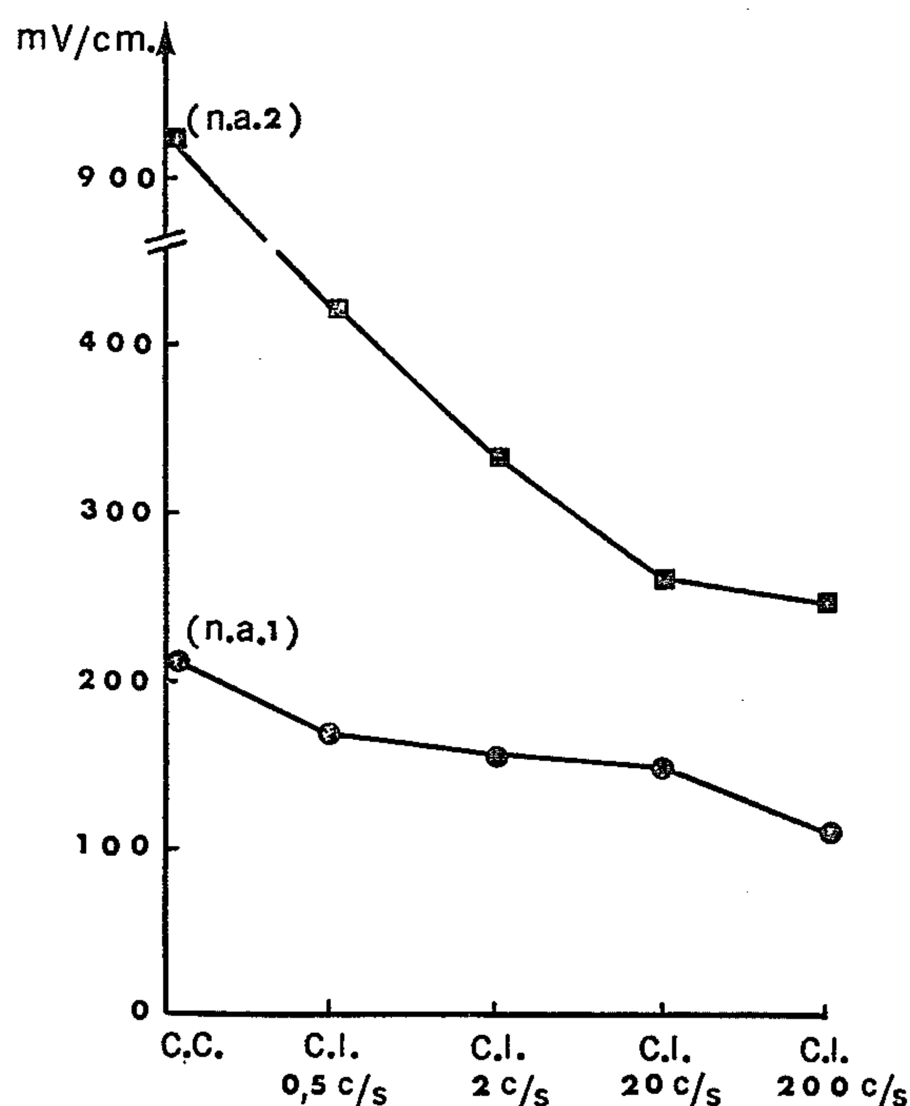


Fig. 2. — Seuils moyens de nage anodique en courants continu (C. C.) ou interrompu (C. I.) de diverses fréquences, à fraction temporelle de fermeture du circuit constante (1/3), mesurées sur quatre truites à l'état normal (tracé inférieur), puis 2 jours après spinalisation (tracé supérieur).

d'interruption du courant entre la conservation (comme pour la nage de type 2) et la suppression totale (comme pour la nage de type 1). Il n'y a donc pas, entre les diverses réactions réflexes de nage vers l'anode, de différences de nature (participation ou non du cerveau ou de la moelle) mais seulement de degré (taux de participation variable de l'un et de l'autre centres nerveux). Ceci paraît relatif à deux facteurs déterminant la *coopération* de ces centres, ou la *suppléance* de l'un par l'autre, en fonction du type de stimulation et de l'état de l'organisme.

— Le premier facteur est représenté par la *sommation spatiale* d'influx sur les motoneurones spinaux du fait de la facilitation descendante d'origine cérébrale, qui abaisse le seuil de réaction en courant continu (nage de type 1) et en courant interrompu à basse fréquence (nage anodique de

type 3). En courant continu cette facilitation est supprimée soit par l'uréthane ou la spinalisation, soit par l'inhibition directe anélectrotonique des fibres efférentes bulbo-spinales dans le cas de la nage de type 2.

— Le second facteur est relatif à la *sommation temporelle* des influx afférents au niveau médullaire, due à l'*itération* des fermetures du circuit d'excitation (nage de type 3 en courant interrompu à haute fréquence), ainsi qu'à l'*intensité* du stimulus électrique (nage de type 2, et nage de type 3 en courant interrompu à basse fréquence après spinalisation), laquelle produit en outre un recrutement d'excitation de neurones afférents.

Ces données expérimentales rappellent beaucoup celles qu'avait obtenues Lapicque [1943; *cf.* p. 216-218 (6)] dans son étude des seuils de réflexes cutanés de flexion chez la Grenouille, avant et après *spinalisation*, au moyen de *chocs électriques répétés* à intervalles plus ou moins brefs. Nous pensons qu'il y a une identité de mécanismes de sommations réflexes entre les phénomènes décrits par cet auteur, et les réactions de nage vers l'anode chez les Téléostéens.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) FE. SCHEMINSKY, *Pflüg. Acrh.*, 237, 1936, p. 273-283.

(2) M. BLANCHETEAU, P. LAMARQUE, G. MOUSSET et R. VIBERT, *Bull. Étud. Rech. sc. Biarritz*, 3, 1961, p. 275-382.

(3) M. BLANCHETEAU, P. LAMARQUE, G. MOUSSET et R. VIBERT, 1963 (non encore publié).

(4) J. LOEB, *Forced movements, tropisms, and animal conduct*, J. B. Lippincott, London, 1918.

(5) Notons cependant que la nage de type 3 devient alors déséquilibrée comme l'est, chez l'animal normal, la nage de type 2 en courant continu.

(6) L. LAPICQUE, *La Machine nerveuse*, Flammarion, Paris, 1943.

(*Station d'Hydrobiologie de Biarritz, Atalaye,*
B. P. n° 28, *Biarritz, Basses-Pyrénées*
et *Laboratoire de Psychologie expérimentale et comparée de la Sorbonne,*
28, *rue Serpente, Paris,* 6e.)

BIOLOGIE. — *Sur une disposition fibrillaire torsadée commune à plusieurs structures biologiques.* Note (*) de M. **Yves Bouligand**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des séries parallèles d'arceaux existent dans les coupes de nombreux matériels biologiques : cuticule des Arthropodes, zone corticale d'ovules de certains Téléostéens, tissu osseux compact et chromosomes de Bactéries et de Péridiniens; ces structures n'ont en commun que la géométrie particulière de leur agencement fibrillaire.

Nous avons interprété dans une Note précédente [1] les séries d'arceaux fibreux des coupes obliques de procuticule d'Arthropodes; en chaque point, la direction moyenne des fibrilles chitinoprotéiques (d'un petit élément de volume entourant ce point) est horizontale, reste la même en tout point d'un plan horizontal (c'est-à-dire parallèle à la direction de la cuticule) et tourne régulièrement quand on s'élève dans l'épaisseur de la cuticule

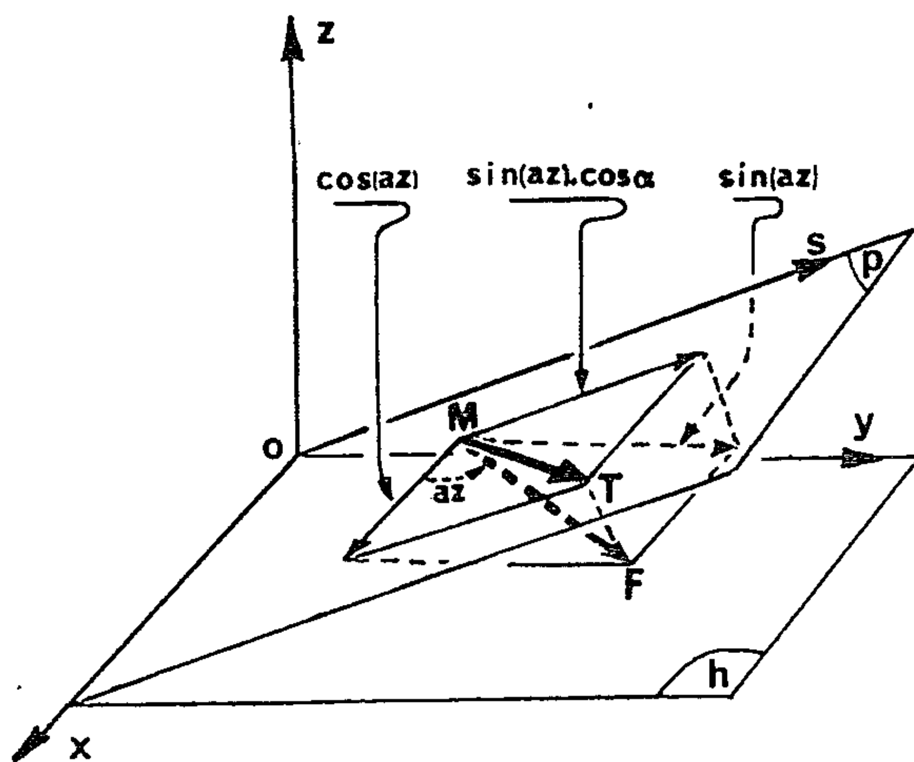


Fig. 1.

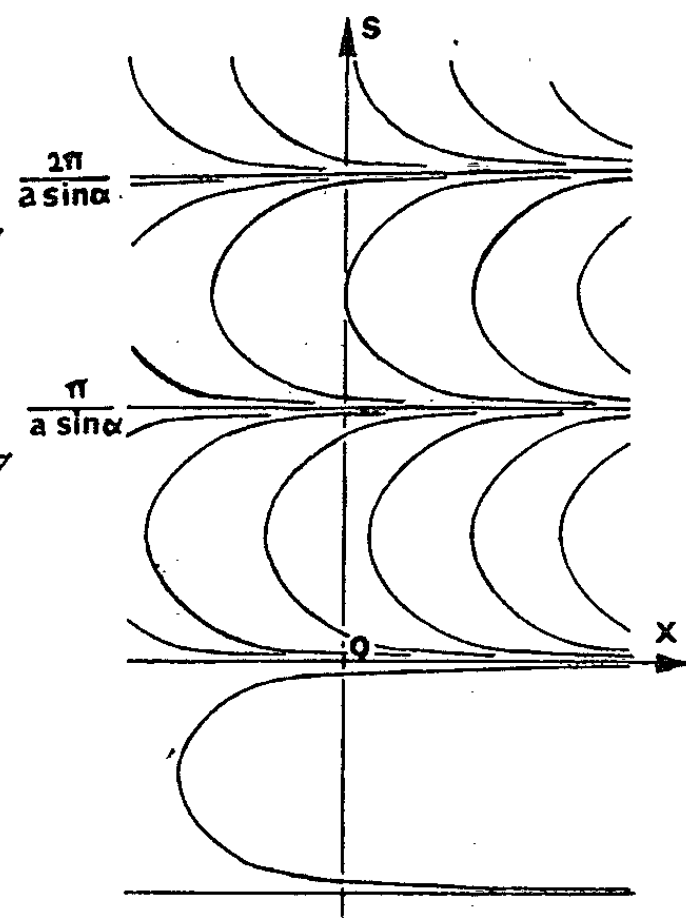


Fig. 2.

(*cf.* modèle, *fig.* 3, B). Dans de nombreux cas, l'angle des fibrilles avec une direction horizontale déterminée varie linéairement avec la cote; on peut rapporter l'espace cuticulaire à un trièdre trirectangle $Oxyz$, Oxy étant horizontal; la direction fibrillaire moyenne en $M(x, y, z)$ est celle d'un vecteur unitaire $\overrightarrow{MF}$ faisant un angle az avec Ox; a est une constante; les projections de ce vecteur sur Ox, Oy, Oz sont : $\cos az$, $\sin az$, o (*fig.* 1). Voyons ce que donne un tel agencement fibrillaire en coupe oblique par un plan $p : z = y \operatorname{tg}\alpha$, α étant l'angle de p avec l'horizontale; Os est la ligne de plus grande pente de p passant par O; l'axe Os est orienté de manière

que l'angle $(\overrightarrow{Oz}, \overrightarrow{Os})$ soit aigu; en un point M(x, s) de p, la direction fibrillaire se projette orthogonalement sur p selon une direction portée par $\overrightarrow{MT}$, projection de $\overrightarrow{MF}$; la pente de $\overrightarrow{MT}$ dans sOx sera :

$$\frac{dx}{ds} = \frac{\cos az}{\sin az \cos\alpha};$$

mais comme $z = s \sin\alpha$, on a :

$$x = \frac{1}{a \cos\alpha \sin\alpha} \operatorname{Log} |\sin(sa \sin\alpha)| + x_0,$$

équation des courbes définies à une constante additive x_0 près et représentées sur la figure 2.

Ce modèle est le seul compatible avec les images que donnent en coupe certains matériels biologiques très divers.

Cuticule des Arthropodes. — Les arceaux de la cuticule des Arthropodes ont été observés et dessinés pour la première fois (à notre connaissance) par Silvestri (1903), chez les Diplopodes (*fig.* 3, A); Biedermann (1905, 13, 17), Hass (1916) et Schmidt (1924) en mentionnent l'existence chez les Crustacés supérieurs et les Insectes; Langner (1937), puis Drach (1939) ([2]) complètent ces résultats (bibliographie donnée par Drach, 1939). Des précisions sont apportées en microscopie électronique par Drach (1953), Locke (1961) ([7]); tous ces auteurs ont attribué de telles figures à l'existence de fibres effectivement arquées dans les strates de la procuticule; ces conceptions ne peuvent être conservées.

Tissu osseux. — Frank et coll. (1955) ([3]) montrent dans les systèmes haversiens des os humains que les faisceaux de collagène disposés en feuillets concentriques donnent en coupe des figures (*fig.* 3, C) en lamelles pennées (*t*) et en véritables arceaux (*s*) résultant d'après les auteurs (*fig.* 3, D et E) d'échanges fibrillaires entre les lamelles; sans nier l'existence de ces échanges, l'origine des arceaux ne peut leur être attribuée et on peut montrer que de tels échanges estompent ces images.

Couche corticale des ovules de certains Téléostéens. — Nous avons reproduit (*fig.* 3, F) l'aspect des micrographies électroniques de coupes tangentielles que les auteurs n'ont pas interprétées (Müller et coll., 1963 ([8]); Götting, 1964 ([4])].

Chromosomes des Péridiniens et des Bactéries. — Une analyse de ces structures chromosomiennes vient d'être publiée par De Haller et coll. (1964) ([6]) qu'on consultera pour la bibliographie. Les premières bonnes coupes furent obtenues par Grassé et Dragesco ainsi que par Wohlfarth-Bothermann et Grell; les interprétations de Grassé (1957) ([5]) et Giesbrecht (1961-1962) n'emportent pas la conviction de De Haller et coll. qui ne voient pas de modèles rendant compte des images obtenues; M.-O. Soyer (1963) ([10]) obtient de très belles micrographies de chromosomes de Péri-

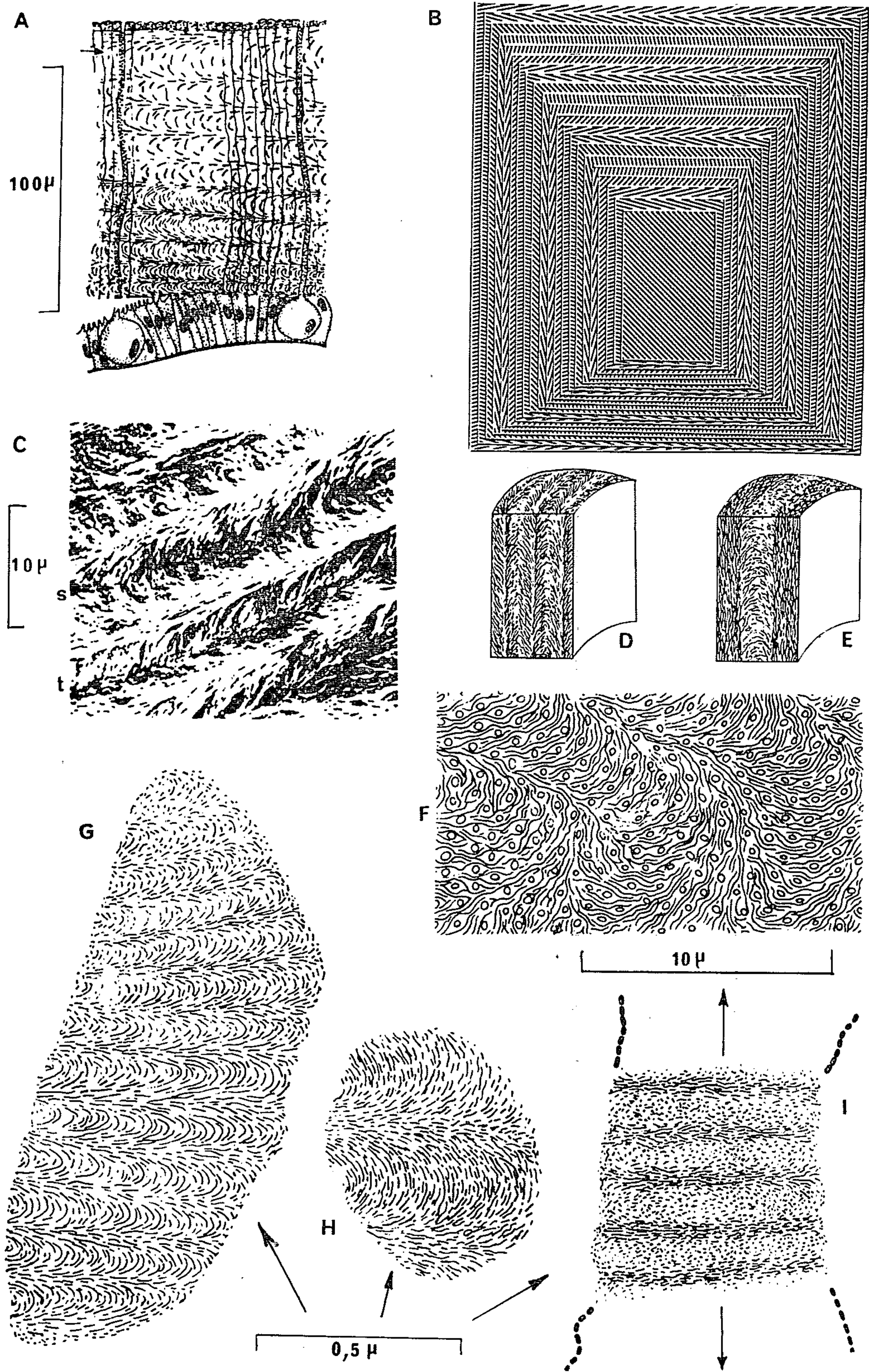


Fig. 3. — *Cf.* texte; A, d'après Silvestri; C, D, E, d'après Frank et coll.; F, d'après Müller et coll.; G, M, I, d'après De Haller et coll.

diniens parasites de Copépodes; Grassé et coll. (1965) apportent des documents très remarquables sur de tels chromosomes en cours de division; leur nouvelle interprétation est toutefois incompatible avec les images observées. Le modèle proposé est un ensemble de fibrilles présentant des arceaux disposés dans l'espace avec la périodicité observée dans les chromosomes; le modèle présentant une symétrie axiale, une coupe oblique de ce modèle donne des séries d'arceaux dont le sens de la concavité s'inverse de part et d'autre de la trace de l'axe sur le plan de coupe; on n'observe pas de telles inversions. Quelle que soit la direction d'une coupe oblique, les séries d'arceaux obtenues ont toutes le même sens de concavité (*fig.* 3, 6, H); en coupe longitudinale, on obtient une alternance de zones ponctuées et fibreuses dans le sens transversal (*fig.* 3, I); il est alors aisé de vérifier que seul le modèle que nous proposons est acceptable; on retiendra en particulier que les directions fibrillaires moyennes sont perpendiculaires à l'axe du chromosome.

Une disposition géométrique assez particulière est donc réalisée dans plusieurs matériels biologiques très différents par l'origine et la fonction.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) Y. Bouligand, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3665.

(2) P. Drach, *Ann. Inst. Océanogr. Monaco*, 19, 1939, p. 103-392.

(3) R. Frank, P. Frank, M. Klein et R. Fontaine, *Arch. Anat. Micr.*, 44, 1955, p. 191-206.

(4) N. J. Götting, *Zeitschrift Zellf.*, 66, 1965, p. 405-414.

(5) P.-P. Grassé, A. Hollande et J. et M. Cachon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1743 et 6975.

(6) G. de Haller, E. Kellenberger et Ch. Rouiller, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 627-642.

(7) M. Locke, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 10, 1961, p. 589-618.

(8) M. Müller et G. Sterba, *Zool. Jb. Anat.*, 80, 1963, p. 469-488.

(9) F. Silvestri, *Acari, Myriapoda et Scorpiones*; I, *Diplopoda*, Vesuviano, Portici, 1903.

(10) M.-O. Soyer-Gobillard, Communication personnelle.

(*Laboratoire de Zoologie, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE. — *Neurosécrétion et osmorégulation chez les Lineidæ (Hétéronémertes).* Note (*) de M. **Henri Lechenault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Lineus ruber et *Lineus viridis* plongés dans l'eau de mer diluée montrent un accroissement rapide de leur poids, suivi pendant 48-72 h d'une lente décroissance avec finalement un retour au poids de départ. Des expériences d'ablations sélectives et de greffes, mettent en évidence la nécessité de la présence des ganglions cérébroïdes et des organes cérébraux, pour que cette régulation s'effectue. L'étude histologique a permis de suivre les variations concomitantes de la neurosécrétion : hyperfonctionnement dans les premières heures de l'expérience, puis décharge et enfin retour à l'état normal.

Des travaux récents ont montrés que chez les Invertébrés [par exemple chez les Mollusques ([2]), ([2])] l'osmorégulation ne se faisait normalement qu'en présence d'un système nerveux intact, et que le choc osmotique retentissait directement sur la neurosécrétion, or on sait que chez les Némertes les ganglions cérébroïdes possèdent des cellules neurosécrétrices [([3]), ([4])] et que, pour certains ([5]), les organes cérébraux, accolés à la région postérodorsale des ganglions cérébroïdes, auraient peut-être un rôle endocrine lié à leur nature mixte, nerveuse et glandulaire ([3]).

Il était donc intéressant de rechercher les rapports possibles entre neurosécrétion et osmorégulation chez les *Lineidæ*. Nous nous sommes donc, dans un premier temps, attaché à établir la courbe d'augmentation puis d'abaissement du poids lorsque les animaux sont plongés dans de l'eau de mer diluée. Nous avons recherché ensuite, à l'aide d'ablations ou de greffes, si telle ou telle partie de la région céphalique avait un rôle dans le processus actif de restitution du poids de départ. Enfin nous avons étudié du point de vue histologique des animaux soumis au choc hyposmotique.

L'expérimentation a porté sur *Lineus viridis* (Johnston) et *Lineus ruber* (Müller) entre les mois de mars et de juillet, en dehors de la période de reproduction qui se place en plein hiver. Chaque expérience intéresse un ou plusieurs groupes de dix animaux.

Expérience 1. — Les animaux ont été plongés dans de l'eau de mer diluée (salinités : 25 et 30 ‰). Les animaux au bout de laps de temps variables ont été soigneusement séchés au papier Joseph, pesés, puis remis dans le milieu. On constate alors une rapide augmentation de poids dans les premières heures, puis un abaissement lent si bien qu'au bout de 48 à 72 h on retrouve le poids de départ (*fig.* 1, courbe *a*).

Expérience 2. — Elle consiste en l'ablation sélective de différentes régions céphaliques. Les animaux mis en expérience ont soit subi seulement l'ablation de la région antécérébrale, soit celle des ganglions cérébroïdes seuls, soit celles des ganglions cérébroïdes et des organes cérébraux. Les animaux une fois opérés sont laissés au repos pendant 5 jours pour leur

permettre de cicatriser. Les Némertes sont alors plongés dans l'eau de mer diluée et pesés comme nous l'avons vu plus haut. On remarque que ce sont les Némertes privés de la région céphalique entière qui sont les seuls à ne pas avoir de régulation de poids (*fig.* 1, courbes *b* et *c*).

Expérience 3. — La méthode classique des greffes s'impose pour tenter d'élucider le rôle joué par les divers organes de la région céphalique dans cette régulation. Les greffes [chez les Némertes ([6]) elles se pratiquent très facilement comme chez les Planaires ([7]), par simple rapprochement des fragments à assembler, immobilisés par anesthésie] ont permis de constituer les associations suivantes :

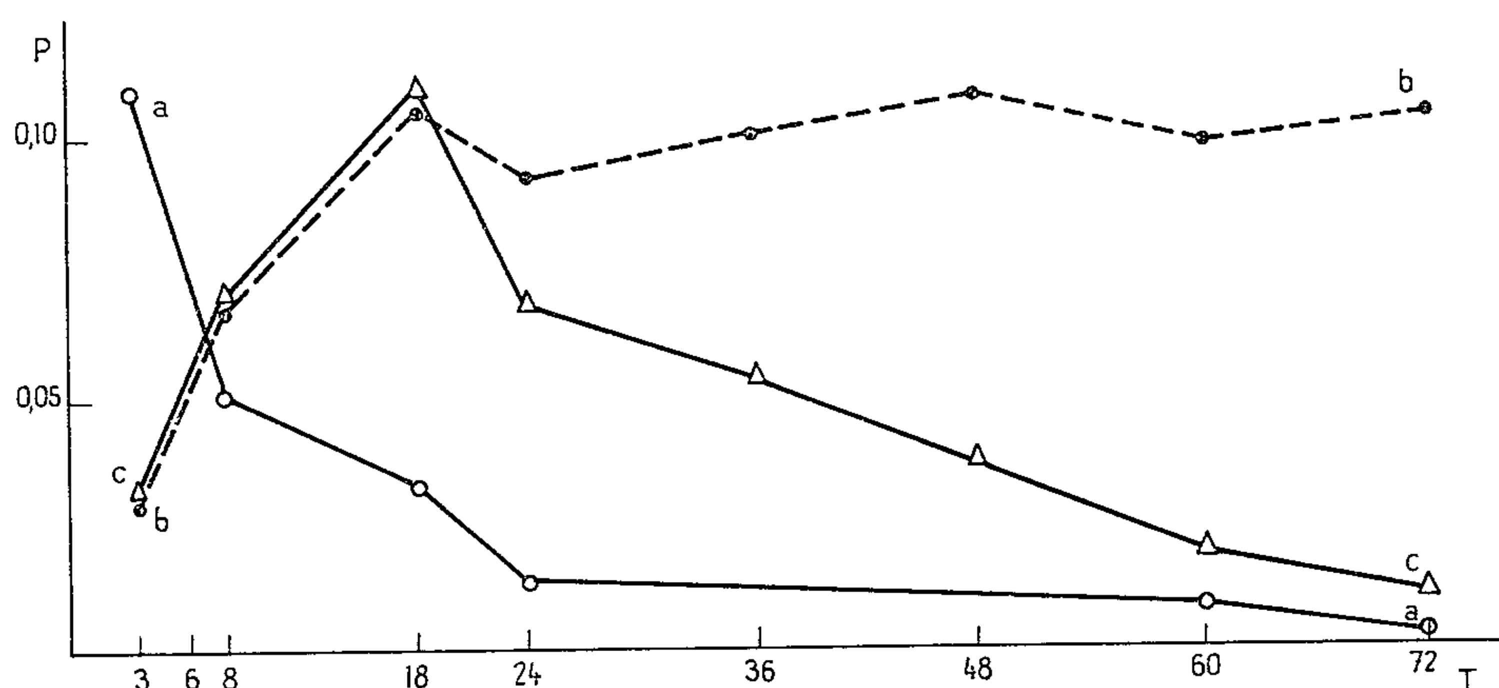


Fig. 1. — Osmorégulation chez les animaux normaux et les animaux privés d'une partie de la région céphalique.

Lineus ruber; salinité : 30 °/₀₀; coordonnées : P, variation en pourcentage du poids du corps (différence des poids en fin et début d'expérience sur la somme de ces poids); T, temps exprimé en heures; courbe *a* : animaux normaux; courbe *b* : animaux privés des organes cérébraux et des ganglions cérébroïdes; courbe *c* : animaux sans ganglions cérébroïdes mais avec organes cérébraux.

a. corps avec organes cérébraux seuls et région antérieure antécérébrale;

b. corps avec ganglions cérébroïdes seuls et région antécérébrale;

c. corps sans ganglions cérébroïdes ni organes cérébraux mais avec une région antécérébrale.

Les animaux greffés sont laissés au repos pendant une semaine : des témoins ont montré qu'au bout de ce temps les tissus se sont remis en place au niveau de la greffe, que les tronçons du système nerveux se ressoudent et que les neurones neurosécréteurs fonctionnent normalement. Aussi pour nous assurer, si le processus de régulation nécessite une continuité entre système nerveux central et nerfs latéraux nous avons créé une dernière association :

d. région céphalique avec ganglions cérébroïdes et organes cérébraux, greffée en sens inverse des normes.

Une fois les animaux greffés placés dans le milieu hypotonique, on s'aperçoit qu'il y a régulation pour les différentes associations exception faite du cas où manquent les ganglions cérébroïdes et les organes cérébraux (*fig.* 2).

On peut donc, après ces différents résultats, penser que l'osmorégulation nécessite la présence des ganglions cérébroïdes et des organes cérébraux.

Or l'étude histologique (coloration à la fuchsine paraldéhyde de Gabe) d'animaux fixés au bout de 3, 18, 24 et 48 h de séjour dans de l'eau de mer hypotonique, c'est-à-dire au moment de l'augmentation maximale

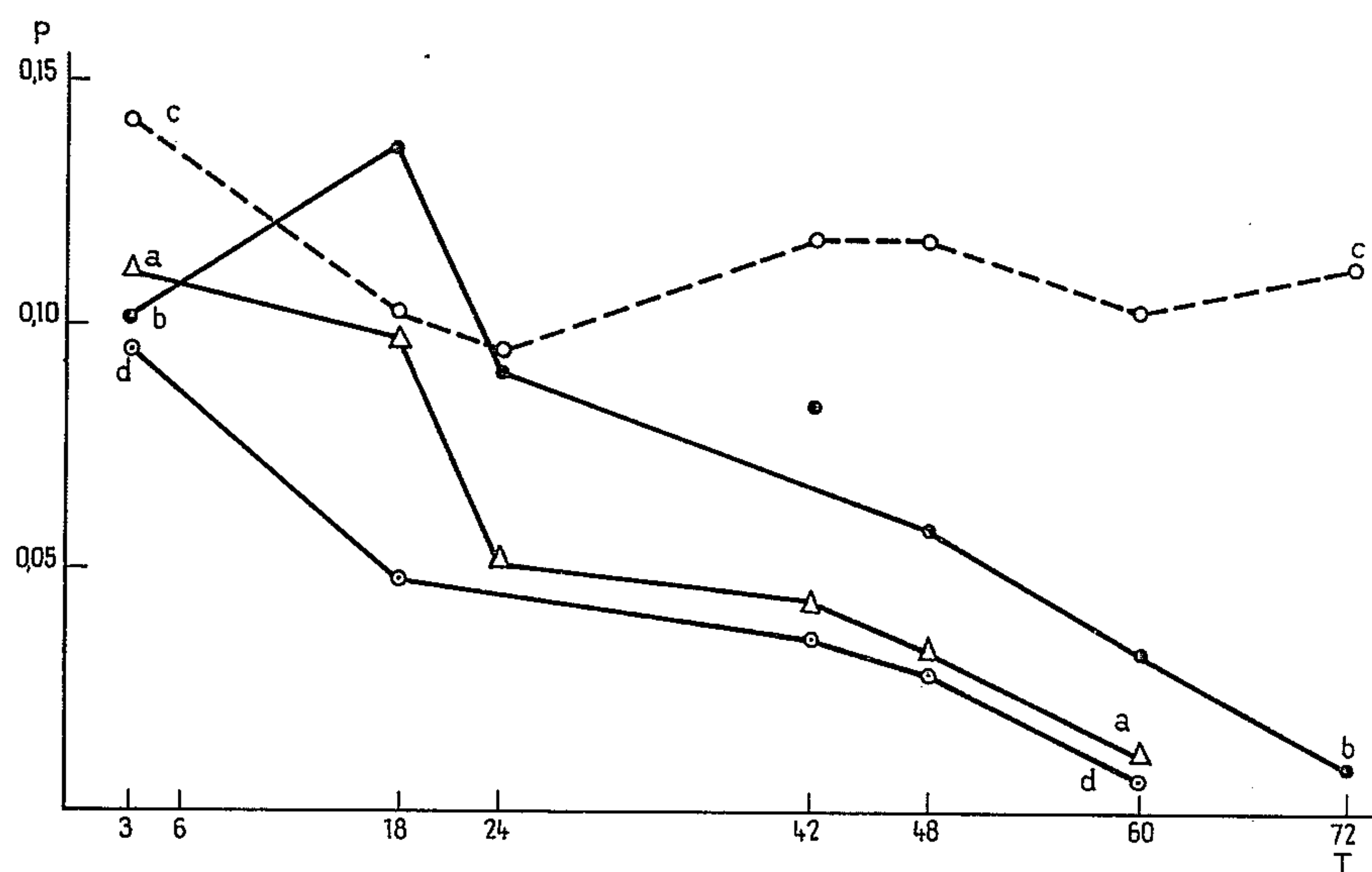


Fig. 2. — Osmorégulation chez des animaux greffés.

Lineus viridis; salinités : 28 ‰; mêmes coordonnées que pour la figure 1; courbe *a* : corps avec organes cérébraux et la région antécérébrale; courbe *b* : corps avec les ganglions cérébroïdes seuls et la région antécérébrale; courbe *c* : corps sans ganglions cérébroïdes ni organes cérébraux; courbe *d* : région céphalique inversée.

du poids et au cours de la régulation, a montré une évolution très caractéristique de la neurosécrétion. Si chez un animal témoin non exposé à un milieu hypotonique la neurosécrétion est discrète et n'intéresse que quelques neurones, l'aspect histologique des ganglions cérébroïdes d'animaux fixés au maximum d'augmentation de poids est très différent : il y a en effet hypersécrétion des neurones de différents types ([3]), de nombreuses figures de décharge et les connectifs sont envahis de granules de neurosécrétat. Au bout de 18 h, les cellules de type 4 ([3]) se sont vidées, les cellules de types 2 et 3 présentent des figures de décharge et les connectifs sont encore fortement imprégnés de matériel fuchsinophile. Au bout de 24 h, l'aspect est très particulier car les cellules de type 4 ont un cytoplasme clair et vacuolisé, il n'y a qu'un peu de sécrétat localisé surtout dans

les connectifs ventraux et seules les cellules de type 1 et 2 se chargent de substance fuchsinophile. Au bout de 48 h, on ne peut faire aucune différence entre témoin et animal en expérience.

Il semble donc, pour conclure, que l'activité neurosécrétoire évolue parallèlement à la régulation et que cette dernière ne peut s'effectuer sans la présence des ganglions cérébroïdes et des organes cérébraux. Sans doute, tant qu'aucune étude des variations quantitatives de la composition ionique du milieu intérieur n'est menée chez les *Lineidæ* on ne peut savoir si, chez eux, l'*osmorégulation* est un processus actif ou partiellement passif comme chez les Polychètes ([8]). Mais de toutes façons, région cérébrale et neurosécrétion semblent y jouer un rôle important.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

([1]) P. Lubet et J. P. Pujol, *Comptes rendus*, 257, 1964, p. 4032.
([2]) N. Vicente, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2928.
([3]) H. Lechenault, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 194.
([4]) H. Lechenault, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3201.
([5]) B. Scharrer, *J. Comp. Neur.*, 74, 1941, p. 109-130.
([6]) J. Bierne et G. Vernet, *Ann. Univ. et A.R.E.R.S.*, 3, 1965, p. 87-93.
([7]) Th. Lender, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1407-1409.
([8]) C. B. Jorgensen et R. P. Dales, *Physiol. Comp. Oecol.*, 4, 1957, p. 357.

(Laboratoire de Biologie générale,
Faculté des Sciences, 3, rue Vauthier-le-Noir, Reims, Marne.)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Croissance cellulaire et sécrétion de la soie dans la glande séricigène chez le Ver à soie au dernier stade larvaire* (1). Note (*) de M. **Jacques Daillie**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours de la première moitié du dernier stade la cellule glandulaire produit en priorité sa propre substance (y compris RNA et DNA). Par la suite, ces synthèses paraissent achevées tandis que la sécrétion de la fibroïne devient massive.

La glande séricigène du Ver à soie subit un grand développement (2) durant le dernier stade (5e âge). Corrélativement, la soie, formée de protéines spécifiques (3), est sécrétée en abondance [(4), (5)]. La région postérieure (tube sécréteur) de la glande produit la fibroïne, constituant majeur du fil de soie; la zone moyenne (réservoir) sécrète la séricine (4).

En vue d'analyser le métabolisme de l'acide désoxyribonucléique (DNA) dans le tube sécréteur au 5e âge, j'ai dû préciser d'abord certains points : croissance pondérale des tissus de la glande, importance et durée de la sécrétion soyeuse et de la synthèse des acides nucléiques.

1. Matériel et méthodes. — La race européenne 200×300 a été choisie comme matériel d'étude. Les chenilles sont élevées à 21-22°C. Pour chaque chenille, tubes sécréteurs et réservoirs sont prélevés puis pesés. Les tubes sécréteurs sont traités selon une méthode (6) apparentée à celle de Schneider (7). Les acides nucléiques sont dosés d'après Burton (8) pour le DNA, et Mejbaum (9) pour le RNA. J'ai prélevé chaque jour cinq individus sur un lot de chenilles au 5e âge entre le début du 3e et du 10e jour.

Les valeurs observées pour la concentration des acides nucléiques dans un même lot présentent une variabilité inférieure à ± 15 %, qui tient en partie à la difficulté de peser avec précision un organe frais.

2. Résultats et discussion. — *Croissance du tube sécréteur et synthèse de la fibroïne.* — Le tube sécréteur atteint son poids maximal dès le début du 6e jour (courbe 1). La quantité d'acides nucléiques qu'il contient subit une évolution analogue (tableau). Pendant la seconde moitié du dernier stade larvaire, l'activité de la zone postérieure de la glande est donc orientée essentiellement vers la synthèse de la fibroïne.

J'ai cherché à déterminer le moment auquel débute cette synthèse. L'estimation ne peut être très précise car la fibroïne qui sourd dans la lumière du tube sécréteur s'accumule dans le réservoir, *avec la séricine.*

Contrairement à la croissance pondérale du tube sécréteur, celle de la partie moyenne ne fléchit pas pendant le 5e stade (courbe 2). Mais les pesées effectuées représentent la somme de la croissance propre de l'enveloppe cellulaire et de la quantité de soie accumulée.

Les acides nucléiques du tube sécréteur.

	DNA.		RNA.	
Age au dernier stade.	µg par animal.	Concentration en ‰ du poids frais (intervalle entre les valeurs extrêmes trouvées).	µg par animal.	Concentration en % du poids frais (intervalle entre les valeurs extrêmes trouvées).
3e jour	169	3,36 ± 0,40	1 990	4,0 ± 0,60
4e »	316	2,64 ± 0,29	4 343	3,7 ± 0,55
5e »	349	1,96 ± 0,29	6 566	3,5 ± 0,52
6e »	454	1,52 ± 0,27	9 330	3,2 ± 0,38
7e »	432	1,27 ± 0,14	10 106	3,0 ± 0,21
8e »	386	1,31 ± 0,14	9 291	3,1 ± 0,17
9e »	417	1,19 ± 0,10	9 170	2,6 ± 0,36
10e »	423	1,38 ± 0,20	8 965	2,8 ± 0,28

Nigon et coll. ([10]) attribuent, dans le ver parvenu à sa maturité, 1/5 du poids total du réservoir aux cellules de celui-ci. J'ai calculé, sur cette base, le poids maximal du réservoir. Supposant que sa croissance s'effectue pour l'essentiel dans les cinq premiers jours, par analogie avec la croissance du tube sécréteur, j'ai évalué la part revenant à la soie dans le poids total du réservoir (courbes 3 et 4). Il apparaît ainsi que la production massive de soie (et donc de fibroïne) débute au 5e jour, vers la fin de la synthèse des constituants cellulaires.

Cette conclusion pourraît sembler douteuse, en raison de l'hypothèse formulée, si elle n'était en accord avec les données de Florkin et Jeuniaux ([11]) et de Shigematsu et Takeshita ([12]).

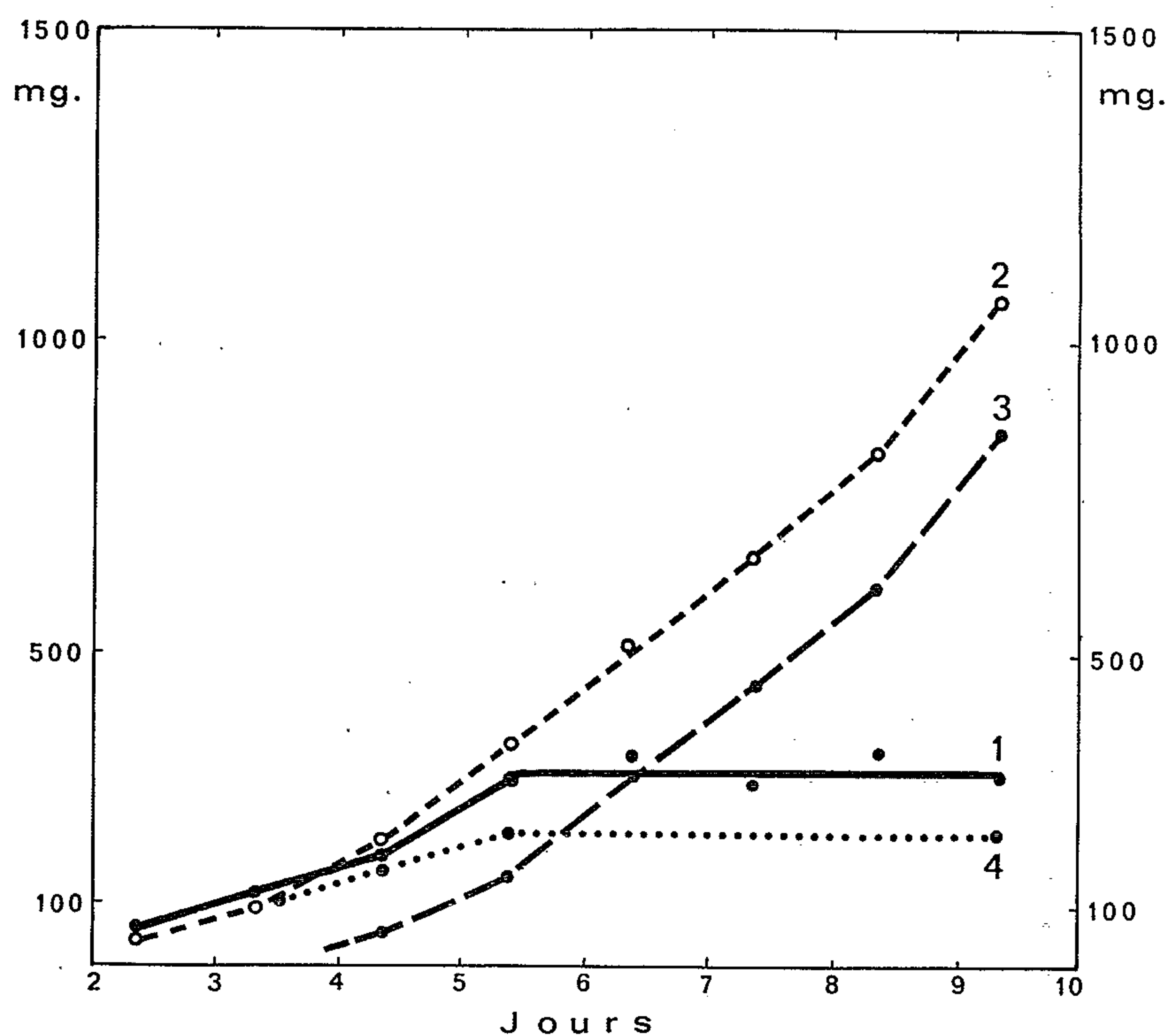
Contenu du tube sécréteur en acides nucléiques. — La synthèse des acides nucléiques s'effectue pendant le même temps que s'accroît la masse cellulaire, au cours des cinq premiers jours. Toutefois, l'augmentation de la quantité d'acides nucléiques reste inférieure à la croissance pondérale, de sorte que leur concentration décroît (tableau).

a. L'acide désoxyribonucléique : La teneur en DNA évolue de 3,4 à 1,3 ‰. Il se synthétise 250 µg de DNA entre le 3e et le 6e jour, soit 3,5 µg/h. Le taux de synthèse horaire durant cette période avoisine donc 1 %.

La concentration du tissu sécréteur en DNA correspond aux plus faibles teneurs trouvées chez les Mammifères ([13]); elle est plus élevée que la teneur moyenne d'une larve de Drosophile (0,5 ‰) ([6]). Le nombre des cellules composant le tube sécréteur étant réduit (580) la quantité de DNA par cellule paraît très forte (0,7 à 0,8 µg) comparée à celle qu'on trouve dans les cellules de foie (10^{-5} µg selon Leslie) ([13]). C'est une caractéristique

de ces cellules géantes d'Insectes; chez la Drosophile, les cellules des glandes salivaires, moins développées que celles des glandes séricigènes, contiennent pourtant déjà 3.10^{-4} µg de DNA ([13]).

b. L'acide ribonucléique : La synthèse du RNA est plus intense que celle du DNA. Elle se rapproche davantage de la croissance pondérale de sorte que la concentration des tissus en RNA décroît plus faiblement.



Poids du tube sécréteur (1) et du réservoir avec son contenu (2); poids *calculés* de la soie sécrétée (3) et de l'enveloppe cellulaire du réservoir (4).

Cette concentration est élevée (3 à 4 %). Denuce ([14]) a obtenu des valeurs qui sont sans doute trop faibles (3 °/oo). Les nombres rapportés par Ramenskaya et coll. ([15]), Hosoda et coll. ([16]) se rapprochent des valeurs que j'ai mesurées.

Cette forte teneur en RNA détermine un rapport RNA/DNA supérieur à 20. On n'a trouvé de telles valeurs que dans les organes caractérisés par une activité sécrétoire (pancréas de bœuf, glande salivaire de Drosophile) ([13]). La synthèse massive du RNA qui s'effectue dans le tube sécréteur pourrait être un des facteurs qui conditionnent la production de fibroïne.

3. Conclusion. — Mes résultats font apparaître, au milieu du dernier stade larvaire, une modification de l'activité physiologique de la partie postérieure de la glande. La synthèse des constituants cellulaires s'effectue au cours des cinq premiers jours. On observe alors une rapide croissance pondérale et une synthèse intense d'acides nucléiques. La sécrétion de la fibroïne, sans être négligeable pendant cette période, ne devient massive que dans la seconde moitié du 5e âge alors que le tube sécréteur a achevé sa croissance.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Commissariat à l'Énergie atomique (contrat 6677/r).

(2) R. Fraisse, *Thèse*, Lyon, 1958.
(3) F. Lucas, J. T. B. Shaw et S. G. Smith, *Advanc. Protein Chem.*, 13, 1958, p. 107.
(4) J.-M. Legay, *Physiologie du Ver à soie*, I. N. R. A., 1960.
(5) P. Allegret, *Thèse*, Paris, 1956.
(6) V. Nigon et J. Daillie, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 246-255.
(7) W. Schneider, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293.
(8) K. Burton, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 315.
(9) W. Mejbaum, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.*, 258, 1939, p. 117-120.
(10) V. Nigon, J.-M. Legay et J. Nonnenmacher, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 95, 1961, p. 128-133.
(11) M. Florkin et C. Jeuniaux, *Actes du 11e Congrès Séricicole international*, Murcie, 1960, p. 219-232.
(12) H. Shigematsu et H. Takeshita, *Japan J. Appl. Zool. Ent.*, 6, 1962, p. 46.
(13) I. Leslie, *in* E. Chargaff et J. I. N. Davidson, *The Nucleic Acids*, II, 1955, p. 1-50.
(14) J. M. Denuce, *Biochim. Biophys. Acta*, 8, 1952, p. 111.
(15) G. P. Ramenskaya, I. B. Zbarsky et L. S. Milman, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 132, 1960, p. 206-209.
(16) J. Hosoda, H. Shigematsu, H. Takeshita, S. Mizuno, H. Takahashi et B. Marvo, *Biochim. Biophys. Acta*, 72, 1963, p. 544-554.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Contribution à l'étude du contrôle de l'activité des* corpora allata *par la* pars intercerebralis *chez* Locusta migratoria (*L.*). Note (*) de M. **Adrien Girardie**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'implantation de quatre *pars intercerebralis* comme l'électrocoagulation des cellules neurosécrétrices latérales du protocérébron sur des larves grégaires du stade IV permettent d'obtenir dans les deux cas des imagos-nains. Ce résultat reproduisant celui de l'allatectomie confirme le contrôle des *corpora allata* par la région neurosécrétrice de la *pars intercerebralis*, mais il permet de différencier une action excitatrice des cellules latérales et une action inhibitrice de la part d'autres éléments neurosécréteurs.

Nous avons déjà montré que l'activité des *corpora allata* chez *Locusta migratoria* se trouvait sous le contrôle de la *pars intercerebralis* [(1), (2), (3)]. La destruction sur des larves des cellules neurosécrétrices du protocérébron permet l'obtention, s'il y a mue, d'animaux à pigmentation verte, de pseudo-imagos et d'adultoïdes, autant de résultats qu'on sait produire par une implantation de *corpora allata* surnuméraires actifs (4). Chez un Criquet d'Amérique centrale, *Schistocerca*, il semblerait qu'en l'absence des cellules neurosécrétrices latérales de la *pars intercerebralis*, les *corpora allata* perdraient leur activité chez l'adulte [(5), (6)].

Au moyen de destructions électives des cellules neurosécrétrices latérales du protocérébron et par des implantations de *pars intercerabralis* entières, nous avons tenté de démontrer le contrôle de l'activité physiologique des corps allates par la région neurosécrétrice protocérébrale chez *Locusta migratoria*. Les méthodes expérimentales ont déjà été décrites [(3), (6)]. Au sujet de l'électrocoagulation au bistouri électrique des cellules neurosécrétrices latérales nous devons préciser que nous avons fabriqué des microélectrodes en platine d'un diamètre de 80 μ (8), le fil de platine isolé par un manchon de verre ne risque pas de provoquer d'effet secondaire par son contact avec des organes céphaliques, alors que son extrémité libre mesurant 0,5 mm à la sortie du capillaire de verre est le siège de l'étincelle électrocoagulante. Nos opérations ont porté sur des larves grégaires de l'avant-dernier stade larvaire (stade IV) aux jours 0 et 1 dont les conditions d'élevage ont déjà été décrites (4).

1. *Résultats d'électrocoagulation des cellules neurosécrétrices latérales du protocérébron.* — Nous avons effectué la destruction des cellules neurosécrétrices latérales de la *pars intercerebralis* sur 23 larves du stade IV. Tous ces opérés après avoir mué en stade V sont caractérisés par une dépigmentation générale du tégument qui apparaît lors de la 4e mue (9). La durée du stade IV n'a pas excédé 9 jours pour 21 de ces 23 larves alors qu'elle est de 11 et 13 jours pour les deux autres opérés. Ces deux larves à long stade IV diffèrent des autres opérés au stade V par un développement excessif et une texture anormale des ptérothèques rappelant des ailes

imaginales. Les organes de vol ont subi une véritable métamorphose : les ptérothèques antérieures se sont transformées en de véritables élytres coriaces mais transparentes recouvrant les ptérothèques postérieures qui, elles, sont devenues membraneuses et plus ou moins repliées en éventail. Ces ailes se distinguent des ailes typiquement imaginales par leur brièveté, elles ne recouvrent que les trois à quatre premiers segments abdominaux. Bien que ces animaux soient dépigmentés, on devine sur la face dorsale du pronotum les deux bandelettes sombres longitudinales caractéristiques de la pigmentation imaginale. Il ne fait pas de doute que ces deux opérés ont subi une métamorphose anticipée par la suppression du dernier stade larvaire.

2. *Résultats de l'implantation de quatre* pars intercerebralis. — L'implantation de quatre *pars intercerebralis* sur des larves de l'avant-dernier stade larvaire a pour résultat de raccourcir significativement la durée de ce stade IV ([6]). Parmi nos 61 opérés, deux larves présentent au contraire un stade IV significativement rallongé, 10 et 11 jours alors que la durée moyenne en jours de IV témoin est de 6,83 $\pm$ 0,88. Ces deux individus à stade IV prolongé subissent à la 4e mue une métamorphose anticipée comparable en bien des points à celle décrite plus haut : les ailes à texture imaginale se redressent, deviennent transparentes, plissées en forme d'éventail sous des élytres miniatures mais parfaitement bien constituées. Ces deux animaux diffèrent des deux individus à métamorphose anticipée obtenus par électrocoagulation des parties latérales de la *pars intercerebralis* par la longueur des organes de vol, ici ils sont encore plus réduits ne dépassant pas les deux premiers segments abdominaux. L'implantation de *pars intercerebralis* provoque l'assombrissement général des animaux au stade suivant ([9]); cet assombrissement ne se manifeste pas d'une façon trop intense chez les deux petits imagos, ce qui permet d'observer les deux bandes pronotales typiques de la forme adulte. L'implantation de quatre *pars intercerabrlis* a donc réussi deux fois sur un effectif total de 61 opérés à avancer la métamorphose d'une mue.

Les imagos-nains obtenus par ces deux séries d'expériences sont comparables par leur morphologie et la durée du stade IV à ceux produits par allactectomie ([4]), dans tous les cas le stade IV qui est le dernier stade larvaire de ces imagos-nains voit sa durée significativement rallongée, la pigmentation pronotale et la structure alaire sont typiquement imaginales. Nos interventions dans les deux séries expérimentales ont eu pour conséquence d'inhiber l'action juvénilisante des *corpora allata* pendant toute la durée du stade IV en les empêchant de sécréter leur hormone. Ce résultat paradoxal ne doit pas nous étonner, car il confirme des résultats obtenus antérieurement. L'électrocoagulation totale de la *pars intercerebralis* étant responsable d'une stimulation des *corpora allata* chez *Locusta* [([1]), ([2]), ([3])], les implantations sont donc réciproques des destructions et il est normal qu'elles aient une action inhibitrice sur les corps allates.

L'électrocoagulation élective des cellules neurosécrétrices latérales du protocérébron chez *Locusta* est suivie d'une perte d'activité des *corpora allata*, résultat analogue à celui trouvé chez une forme voisine, *Schistocerca*, où la cautérisation des parties latérales de la *pars intercerebralis* rend les *corpora allata* inactifs [(5), (6)]. Il semblerait qu'il faille admettre chez les Acridiens que le contrôle des *corpora allata* par la *pars intercerebralis* est bimodal : une action excitatrice par les cellules neurosécrétrices latérales alors qu'une autre région neurosécrétrice protocérébrale serait responsable d'une action inhibitrice et la métamorphose serait le résultat, à la fin de la vie larvaire, de la dominance de la fonction inhibitrice sur la fonction excitatrice antagoniste.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) A. Girardie, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2669.
(2) A. Girardie, *Proc. 16th Int. Congr. Zool.*, 2, 1963, p. 117.
(3) A. Girardie, *J. Ins. Physiol.*, 10, 1964, p. 599-609.
(4) L. Joly, *Thèse*, Strasbourg, 103 pages.
(5) L. Strong, *J. Ins. Physiol.*, 11, 1965, p. 135-146.
(6) L. Strong, *J. Ins. Physiol.*, 11, 1965, p. 271-280.
(7) A. Girardie, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4247.
(8) M. W. Johnson et L. J. Manhoff, *Science*, 113, 1951, p. 182-184.
(9) A. Girardie et M. Cazal, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4525.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Les liaisons hydrogène et la radiorésistance des polynucléotides en phase solide.* Note (*) de Mme **K. V. Rajalakshmi**, MM. **K. Venkateswarlu** et **Albert Van de Vorst**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le rendement radiolytique du copolymère adénine uracile soumis, en phase solide, à l'action des rayonnements X et γ est comparé à celui de ses composants pris isolément. Les résultats obtenus semblent démontrer que les liaisons hydrogène caractérisant le complexe ne jouent pratiquement aucun rôle dans le déterminisme de sa radiorésistance. Une confirmation de la validité générale de cette conclusion est apportée par la démonstration de ce que la dénaturation des DNA n'altère pas la valeur du rendement en radicaux libres induits.

Récemment, Duchesne et coll. (1) ont mis en évidence le rôle radiochimique stabilisateur des liaisons hydrogène dans le complexe de deux bases appariées, à savoir la 9-éthylguanine et la 1-méthylcytosine. Ce résultat permettait d'inférer que la radiorésistance des macromolécules caractérisées par la présence de liaisons hydrogène, comme c'est le cas des DNA, devait être exaltée. Le but de la présente Note est, précisément, d'analyser cette question et de voir dans quelle mesure ce facteur peut, à côté de l'effet de masse (2), rendre compte de l'accroissement de radiorésistance observé, lorsqu'on passe des nucléotides ($G \simeq 3$) (3) aux DNA ($G \simeq 0{,}5$) (4). Le modèle simplifié adopté est le copolymère adénine-uracile, préparé à notre intention par le Docteur Michelson, et dont la radiorésistance, en phase solide, a été comparée à ses constituants, le poly A et le poly U. La méthode de mesure utilisée est la résonance de spin électronique. Le nombre de radicaux libres se déduit de l'intensité des raies (spectromètre Varian de type 4502-06), selon la méthode du premier moment. Il est à noter que les irradiations, avec les rayonnements X(150 kV — 10 mA) et γ(^{60}Co), ont été réalisées sous un vide de 10^{-5} mm de mercure à une température de 295° K.

Le tableau I résume les résultats obtenus. Le symbole ΔH désigne la largeur aux points d'inflexion du pic central, ΔH_T représente la distance entre les points d'inflexion extrêmes du spectre et G est le rendement en radicaux libres déterminé dans la partie linéaire de la courbe du nombre de centres paramagnétiques en fonction de la dose absorbée par l'échantillon, pour un domaine de doses qui s'étend de 100 krad à 10 Mrad.

TABLEAU I.

Substance.	Description du signal.	ΔH.	ΔH_T.	G (rad/100 eV).
Poly A	Multiplet : cinq composantes	15	81	0,1
» U	Singulet avec traces de structure dans le centre et les pieds	17	–	0,1
» A-U	Singulet symétrique	16	–	0,1

Il est à noter que pour la forme du spectre du poly U, Müller ([5]) renseigne un quintuplet ($\Delta H = 100\ e$), alors que, quelle que soit la modulation de l'enregistrement du spectre de l'échantillon considéré ici, celui-ci n'a jamais présenté une résolution supérieure à celle qui caractérise la raie représentée dans la figure 1.

Comme le montre la figure 2, le singulet caractéristique de 15 Oe que présente le poly A-U irradié ne manifeste aucune similitude avec le quintuplet du poly A ou le singulet du poly U. Le radical libre correspondant apparaît donc comme une propriété du système complexe plutôt que celle de l'un ou l'autre des constituants. Il s'agit là d'une situation différente de celle généralement rencontrée dans les DNA pour lesquels le spectre est, soit la superposition des raies de la guanine et de la cytosine, soit la raie seule de la thymine ([2]).

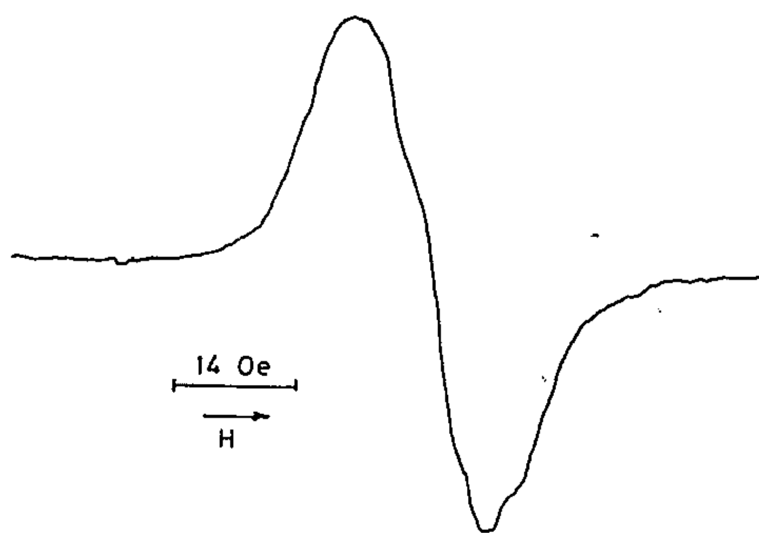


Fig. 1. — Spectre du poly U irradié et observé sous vide à 295°K. Dose : 250 krad.

Pour le poly A envisagé dans cette étude, la méthode de préparation utilisée (sel de potassium isolé d'une solution de force ionique égale à 0,01), permet de lui attribuer une structure hélicoïdale simple ([6]). De sorte que, comme on peut admettre une structure analogue pour le poly U, on peut considérer le poly A-U étudié ici, comme formé de poly A et poly U réunis par des liaisons hydrogène. Dans ces conditions, on peut déduire la valeur du rendement en radicaux libres du poly A-U à partir des valeurs de G qui caractérisent chacun de ses constituants, en faisant la supposition raisonnable que les états excités, produits par l'irradiation et qui doivent finalement conduire aux radicaux libres, sont distribués suivant la fraction électronique des molécules constituantes. On obtient ainsi 0,1, soit la même valeur que celle fournie directement par l'expérience.

Le calcul en cause suppose évidemment que les composants du poly A-U ont des poids moléculaires identiques à ceux qui les caractérisent à l'état isolé. Si cette condition n'était pas réalisée, il y aurait lieu de tenir compte, ainsi qu'on l'a montré ailleurs ([2]), de l'incidence d'un effet de masse sur la radiorésistance. Toutefois, il faudrait admettre une variation dans les masses moléculaires de l'ordre de 10 pour que ce facteur puisse jouer un

rôle significatif, ce qui paraît peu probable. Dès lors, dans les limites où la masse moléculaire a un effet négligeable, on peut affirmer que les liaisons hydrogène n'affecte pratiquement pas la radiorésistance du copolymère en cause. A première vue, ce résultat serait en contradiction avec les observations antérieures de Duchesne et coll. (1) sur le complexe des bases appariées. Cependant, il faut noter que selon le modèle de O'Brien (7) pour ce complexe, les paires de bases sont elles-mêmes, au sein du cristal, liées par des liaisons hydrogène additionnelles, lesquelles, comme l'ont d'ailleurs fait remarquer les auteurs en cause (1), peuvent modifier considérablement la radiorésistance.

Enfin, il est intéressant de signaler que des conclusions analogues à celles décrites dans la présente Note ont été obtenues tout récemment dans le cas des DNA. L'étude du rendement en radicaux libres dans des DNA dénaturés thermiquement à différents degrés (8) n'a, en effet, révélé aucune

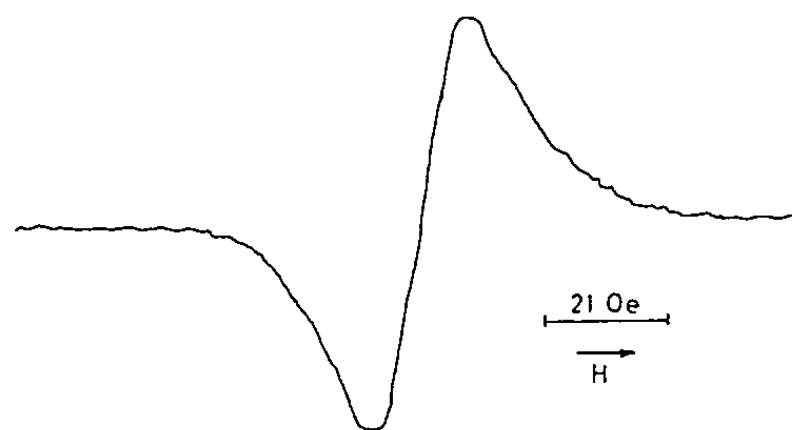


Fig. 2. — Spectre du poly A-U irradié et observé sous vide à 295°K.
Dose : 250 krad.

différence significative dans les valeurs de G. Il est donc clair que dans le déterminisme général de la radiorésistance des DNA, c'est surtout l'effet de masse qui constitue le facteur prépondérant.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) A. Checcucci, J. Depireux et J. Duchesne, *Nature*, 206, 1965, p. 925.
(2) A. Van de Vorst, F. Villée et J. Duchesne, *Int. J. Rad. Biol.*, 9, 1965, p. 269.
(3) A. Müller, *Int. J. Rad. Biol.*, 8, 1964, p. 131.
(4) A. Van de Vorst et F. Villée, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 928.
(5) A. Müller, *Abhandlungen der Mathematisch-Natuurwissenschaftlichen Klasse*, 5, 1964, p. 189.
(6) R. F. Steiner et R. F. Beers, Jr, *Polynucleotides*, Elsevier Publishing Company, 1961, p. 191.
(7) E. J. O'Brien, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 107.
(8) D. Krsmanović-Simić, M. Richir et A. Van de Vorst (résultats en voie de publication).
(9) Shen-Pei-Gen, L. A. Blumenfeld, A. E. Kalmanson et A. G. Pasynski, *Biofizika*, 6, 1961, p. 534.

(K. V. R. et K. V. : *Department of Physics, Kerala University, c/o V. C. College, Alwaye, South India*;
A. V. de V. : *Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

BIOCHIMIE. — *Étude chez l'Homme normal de la composition qualitative des acides gras libres plasmatiques au cours d'épreuves dynamiques réalisant d'importantes variations de leur taux global.* Note (*) de MM. **André Crastes de Paulet**, **Paul Barjon** et **Bernard Descomps**, présentée par M. Robert Courrier.

La composition qualitative des acides gras libres (A. G. L.) plasmatiques a été étudiée chez l'Homme normal au cours d'épreuves dynamiques (lipomobilisation par la noradrénaline, inhibition par le β-pyridylcarbinol : aucune variation significative n'a été observée.

La stimulation de l'activité lipasique du tissu adipeux par la noradrénaline (N. A.) se traduit *in vitro* par une libération préférentielle d'acides gras saturés [(6), (7), (11), (12)]. Nous avons cherché à mettre en évidence *in vivo*, cette spécificité d'action chez l'Homme, dans des conditions réalisant des variations importantes et rapides des A. G. L. plasmatiques, puisque l'augmentation de ces A. G. L. traduit généralement l'intensité de la lipolyse au niveau du tissu adipeux.

Deux épreuves dynamiques déterminent les variations recherchées :

1. mobilisation des acides gras du tissu adipeux par la N. A. administrée en perfusion;

2. inhibition de cette mobilisation par le β-pyridylcarbinol (B-P. C.) intraveineux : précurseur naturel de l'acide nicotinique (4) qui est un puissant inhibiteur de l'action lipomobilisante de la N. A. au niveau du tissu adipeux (2).

Chez trois sujets normaux à jeun et au repos, une première perfusion de N. A. augmente les A. G. L. totaux de façon nette et rapide (*fig.* 1 *a*); deux injections intraveineuses de B. P. C. suppriment les effets d'une deuxième perfusion de N. A. La chromatographie en phase vapeur des A. G. L. totaux, aux temps t_{30}, t_{50}, t_{140}, t_{170} (*fig.* 1 *b*) montre qu'au cours de ces trois épreuves, les variations individuelles de chaque A. G. L. sont très faibles alors que les variations des A. G. L. totaux sont importantes (sujet A) : à aucun moment le pourcentage d'un A. G. donné ne s'écarte de $\pm 5\%$ de la valeur témoin (t_{30}). Bien plus, pour des prélèvements réalisés aux mêmes temps de l'épreuve chez les différents sujets, ces faibles variations sont de sens *opposé* et les conditions expérimentales ne permettent pas de déterminer ces pourcentages avec une précision suffisante pour considérer ces variations comme significatives. Toutefois, lorsque les variations des A. G. L. totaux sont faibles (sujet B et C), il est illusoire de chercher à mettre en évidence une modification qualitative des A. G. L. : nous avons alors complété notre expérimentation par une épreuve de lipomobilisation par la seule N. A. chez trois sujets normaux.

Effets de perfusions de N. A. (16 μg/mn pendant 30 mn) sur les A. G. L. plasmatiques totaux de sujets normaux au repos et à jeun depuis 12 h.

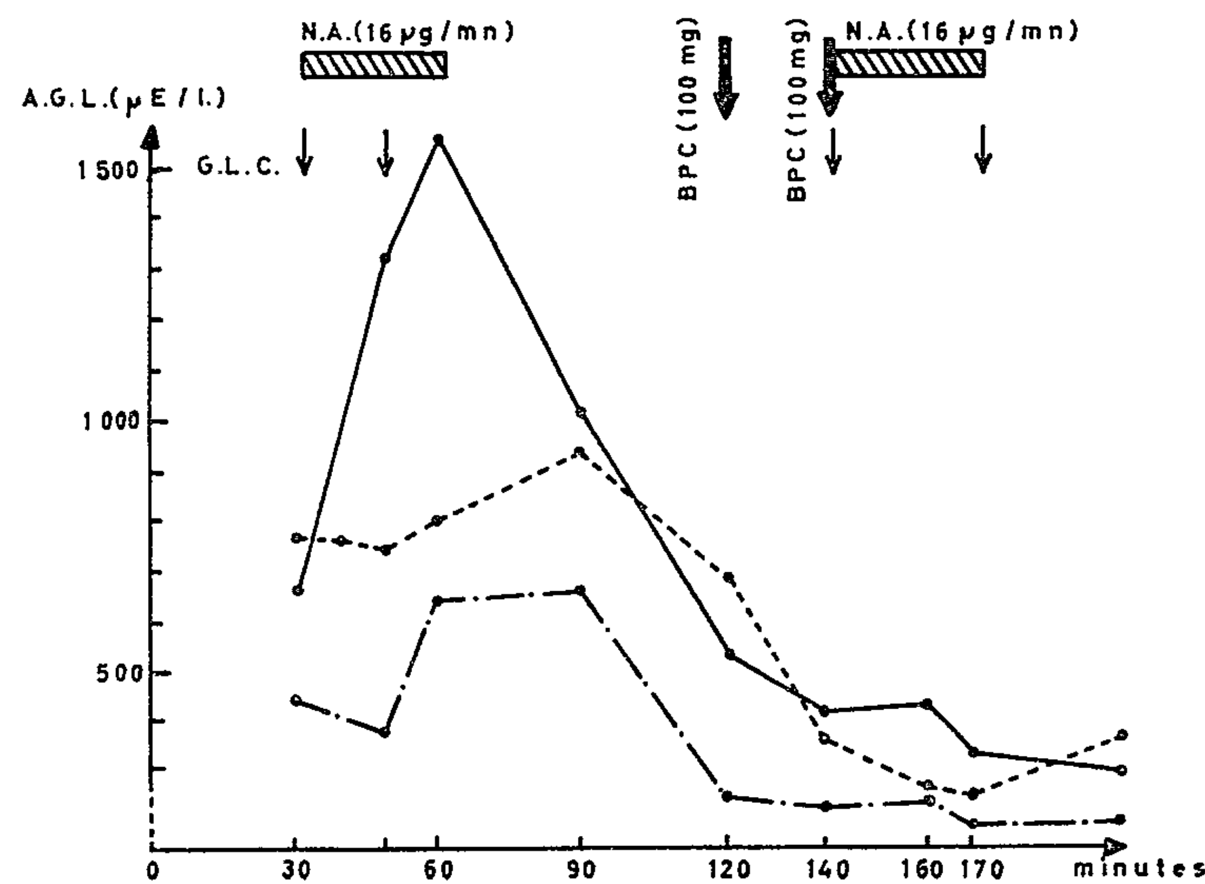


Fig. 1 *a*.

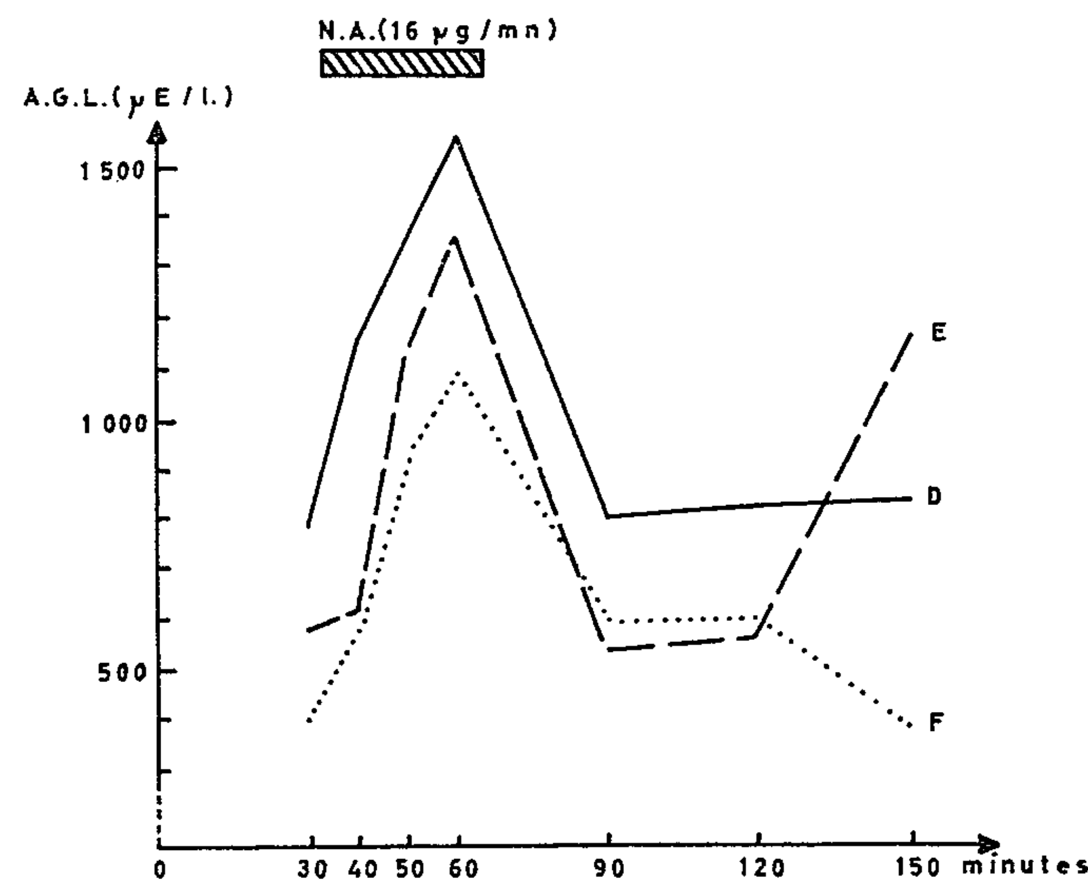


Fig. 2 *a*.

Fig. 1 *a*. — Effets de deux perfusions espacées de 80 mn, la deuxième perfusion étant précédée de deux injections intraveineuses de 100 mg de B. P. C. (t_{120}, t_{140}).

Sujet A : ————; Sujet B : ··········; Sujet C : ·—·—·—.

Fig. 2 *a*. — Effets d'une seule perfusion de N. A.

Sujet D : ————; Sujet E : — — — —; Sujet F : ···········

Les A. G. L. ont été dosés selon la technique de Dole ([3]).

Variations qualitatives des A. G. L. plasmatiques au cours des épreuves dynamiques.

Fig. 1 *b* : Au cours de la double épreuve : N. A. puis BPC + N. A.;
Fig. 2 *b* : Au cours de l'épreuve simple à la N. A.

Les A. G. L. totaux ont été analysés par chromatographie en phase vapeur sur polyéthylèneglycol adipate après purification et méthylation selon la technique de Bowyer [1].

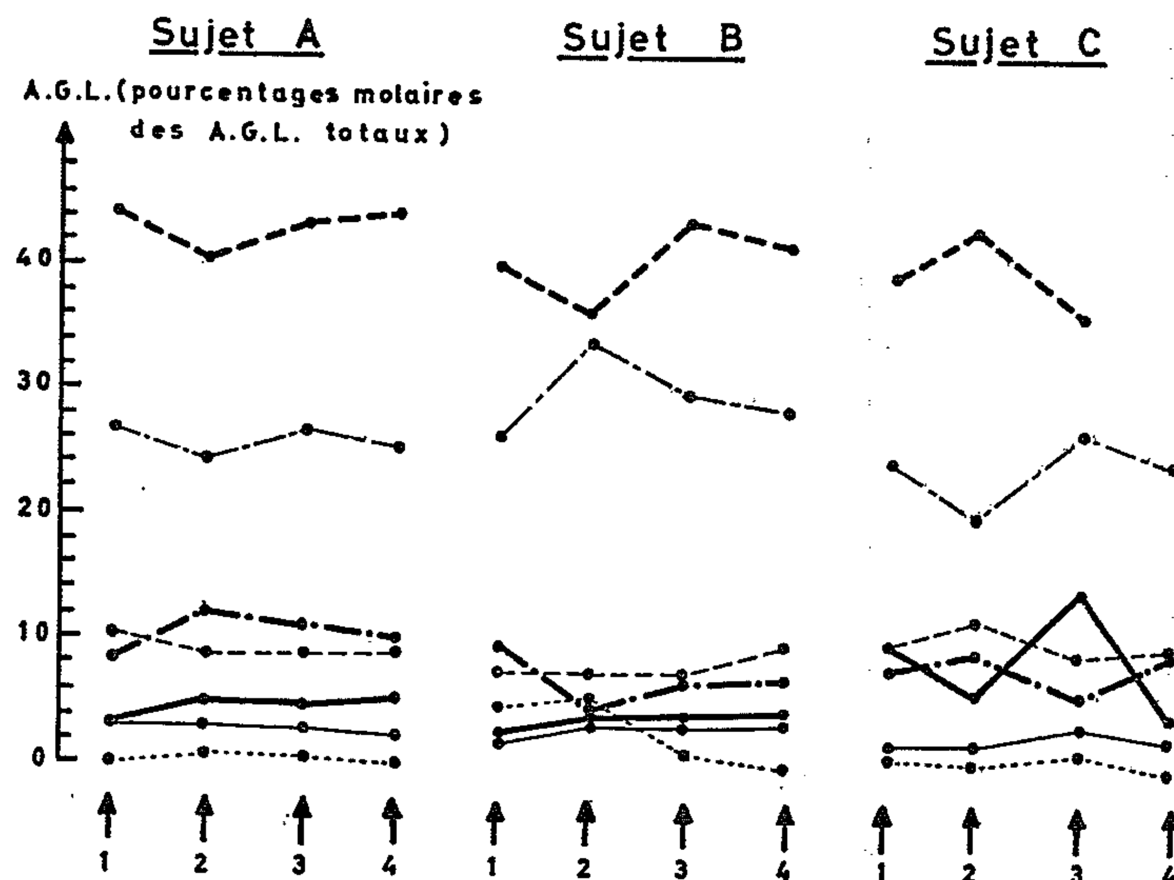


Fig. 1 *b*.

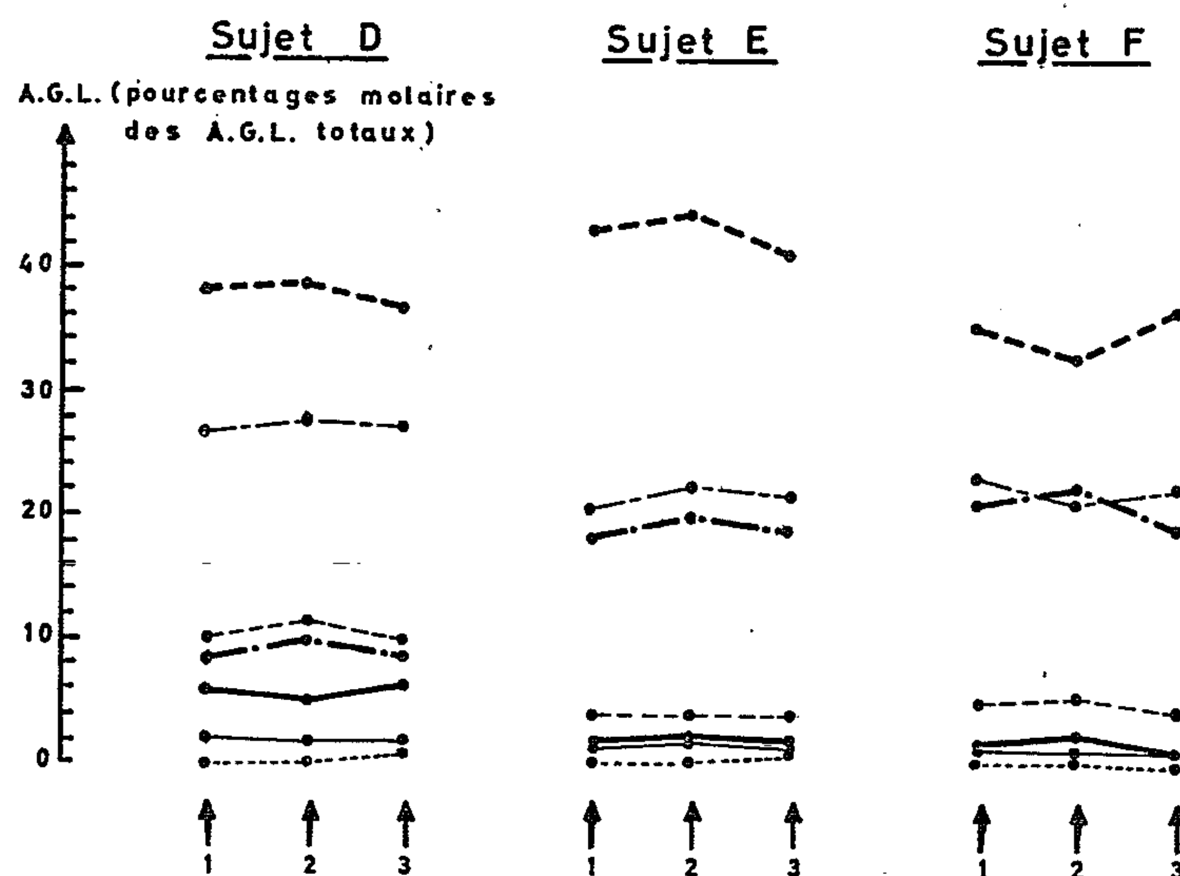


Fig. 2 *b*.

Fig. 1 *b*. — Variations individuelles des A. G. L. plasmatiques (pourcentages molaires) sous l'action de la noradrénaline et du β-pyridylcarbinol.

1, témoin (t_{30}); 2, prélévement pendant la phase de lipomobilisation (1re épreuve à la N. A. t_{50}); 3, prélévement témoin (retour à la normale après la 1re épreuve à la N. A. t_{140}); 4, prélévement pendant l'épreuve conjuguée B. P. C. + N. A. (t_{170}).

Fig. 2 *b*. — Variations individuelles des A. G. L. plasmatiques (pourcentages molaires) sous l'action de la noradrénaline.

1, témoin (t_{30}); 2, prélévement pendant la phase de lipomobilisation (t_{50}); 3, prélévement après le retour à la normale des A. G. L. totaux (t_{90}).

——— C 14 : 0 — - — - C 16 : 0 - - - - - - C 16 : 1 ——— C 18 : 0;
- - - - - C 18 : 1 ▬ · ▬ · C 18 : 2 ········ polyéthyléniques C > 18.

Bien que la mobilisation des A. G. L. ait été suffisamment importante et précoce (*fig.* 2 *a*), aucune variation qualitative des A. G. L. n'a pu être mise en évidence (*fig.* 2 *b*).

Ainsi, contrairement à l'hypothèse que suggèrent les résultats *in vitro* de Hollenberg [(6), (7)] et Raulin [(11), (12)], la composition qualitative des A. G. L. plasmatiques reste pratiquement constante, alors même que leur taux global subit de très larges fluctuations. Ces résultats apparemment contradictoires restent compatibles. En effet, dans nos épreuves de longue durée et réalisées *in vivo*, il est probable que l'action de la lipase tissulaire se poursuit sur les liaisons β formées par les acides gras polyéthyléniques (A. G. P.) et qu'elle est complétée par celle de la monoglycéridase. S'il n'en était pas ainsi, le tissu adipeux s'enrichirait progressivement en A. G. P. Or Laszlo (8) n'observe pas de modification notable dans la composition qualitative des A. G. des triglycérides du tissu adipeux, chez des sujets obèses avant et après amaigrissement important.

Il est donc probable que la composition qualitative des A. G. L. plasmatiques demeure constante, quels que soient les facteurs (modification physiologique ou action thérapeutique) entraînant des variations importantes de leur taux global, chez le sujet normal comme au cours d'états pathologiques.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) D. E. Bowyer, W. M. F. Leat, A. N. Howard et G. A. Gresmans, *Biochem. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 423.
(2) L. A. Carlson, R. J. Mayel, L. G. Ekelund et A. Holmgren, *Metabolism*, 12, n° 9, 1963, p. 837.
(3) V. P. Dole, *J. Clin. Invest.*, 35, 1956, p. 150.
(4) Fromherz, *J. Suisse*, 23, 1949, p. 521.
(5) J. R. Gordon et A. Cherkes, *J. Clin. Invest.*, 35, 1956, p. 206.
(6) C. M. Hollenberg, M. S. Raben et E. B. Astwood, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 589.
(7) C. M. Hollenberg et D. E. Douglas, *Nature* (Londres), 193, 1962, p. 1074.
(8) J. Laszlo, R. F. Klein et M. D. Bogdonoff, *Clin. Res.*, 9, 1961, p. 183.
(9) B. Lebœuf, R. B. Flinn et G. F. Cahill, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, New York, 102, 1959, p. 527.
(10) M. S. Raben et C. M. Hollenberg, *J. Clin. Invest.*, 38, 1959, p. 1032.
(11) J. Raulin et M. Launay, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6542.
(12) J. Raulin, M. Launay et M. R. Jacquot, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 223.

(A. C. de P. et B. D. : *Laboratoire de Biochimie, Institut de Biologie, Montpellier,*
P. B. : *Clinique Médicale* A,
Cliniques Saint-Éloi, Montpellier, Hérault.)

BIOCHIMIE. — *17-glucuronide-^{14}C de 5β-androstane-3α, 17β-diol-^{3}H, métabolite du 17-glucuronide-^{14}C de testostérone-^{3}H : « 5β-métabolisme » électif et direct du glucuronide de testostérone chez l'Homme.* Note (*) de

MM. **Paul Robel, Roméo Emiliozzi** et **Etienne-Émile Baulieu**, transmise par M. Léon Velluz.

L'injection d'un « produit final » classique du métabolisme hormonal, le glucuronide de testostérone, synthétisé à partir d'acide glucuronique et de testostérone marqués, permet de prouver sa réduction métabolique sans rupture du lien osidique. Le mécanisme de la formation sélective de dérivés 5 β au cours de ce métabolisme « direct » est discuté. *Ipso facto*, l'existence de 17-glucuronide de 5 β-androstane-3 α, 17 β-diol est démontrée.

La description du métabolisme *in vivo* du glucuronide de testostérone (3-oxo-androsta-4-ène-17β-yl-glucopyranosiduronique acide) tire son intérêt de plusieurs faits :

1° Sa concentration plasmatique est aussi grande que celle de la testostérone elle-même ([1]), et il pourrait s'agir d'une forme de transport de l'hormone, libérable dans des organes récepteurs par une β-glucuronidase.

2° En utilisant du glucuronide de testostérone radioactif marqué sur la copule stéroïdique, un « 5β-métabolisme » électif a été démontré [([2]), ([3])], les métabolites réduits de la testostérone se répartissant en 5α- et 5β-C 19-stéroïdes alors que ceux du glucuronide de testostérone ont la seule configuration 5β. Ce résultat semble impliquer l'absence d'hydrolyse métabolique du glucuronide de testostérone puisque, si la testostérone en était libérée, il se formerait alors des métabolites 5α.

Pour cette raison, les métabolites du glucuronide de testostérone doivent initialement en dériver *directement*, sans « passer » par la testostérone; en particulier le glucuronide de testostérone pourrait, par réduction du noyau A, se convertir directement en 17-glucuronide de 5β-androstanediol (3α-hydroxy-5β-androstane-17β-yl-glucopyranosiduronique acide), le plus important de ses métabolites. D'ailleurs le fait que le glucuronide de testostérone donne plus de glucuronide de 5β-androstanediol que la testostérone [([2]), ([3])] est en faveur de l'hypothèse. Pour la démontrer, le glucuronide-6-^{14}C de testostérone-7α-^{3}H a été synthétisé et injecté par voie intraveineuse à un homme normal.

Le composé est synthétisé en condensant 10 μM d'-αD-bromo-1 désoxy-1 triacétyl-2.3.4 glucopyranosyluronate de méthyle 6-^{14}C (obtenu à partir de D-glucuronate de potassium 6-^{14}C d'activité spécifique 4 μCi/μM) et de la testostérone 7α-^{3}H (d'activité spécifique 25 μCi/μM). La condensation a lieu dans le benzène à 50°C en présence de carbonate d'argent fraîchement préparé. Le glucuronide de testostérone triacétylé ester méthylique obtenu est purifié par chromatographie sur couche mince de silice et ensuite saponifié. Deux chromatographies de partage succes-

sives, l'une sur célite avec gradient d'élution, l'autre sur papier, livrent le glucuronide de testostérone radiochimiquement homogène, et on l'authentifie par dilution isotopique avec un échantillon analytique de référence ([4]).

Les urines des 11 h suivant l'injection ont été extraites et les glucuronides séparés des autres métabolites par chromatographie sur Florisil ([5]). Par l'emploi de la chromatographie de partage sur célite, dans deux systèmes successifs à phase stationnaire alcaline puis acide avec gradient d'élution ([3]), deux fractions radioactives ont été isolées. La fraction la plus polaire correspondait au glucuronide-^{14}C de testostérone-^{3}H. Il a été identifié par dilution isotopique directement et après acétylation et méthylation; de plus, après hydrolyse par la β-glucuronidase, la testostérone a été identifiée par dilution isotopique. Les autres glucuronides radioactifs, formant la fraction moins polaire, ont été acétylés et méthylés, puis soumis à une chromatographie de partage avec un gradient d'élution ([6]) (isooctane-acétate d'éthyle-éthylèneglycol); deux composés, l'un marqué par ^{14}C et ^{3}H, et l'autre seulement par ^{3}H, ont été séparés, purifiés et finalement identifiés comme étant respectivement le glucuronide-^{14}C de 5β-androstanediol-^{3}H tétracétylé, ester méthylique, et le glucuronide de 5β-androstérone (3β-hydroxy-5β-androstane-17-one)-^{3}H triacétylé, ester méthylique. Pour ce faire, ils ont été saponifiés puis soumis à l'hydrolyse par la β-glucuronidase, les stéroïdes ont été chromatographiés et identifiés par dilution isotopique.

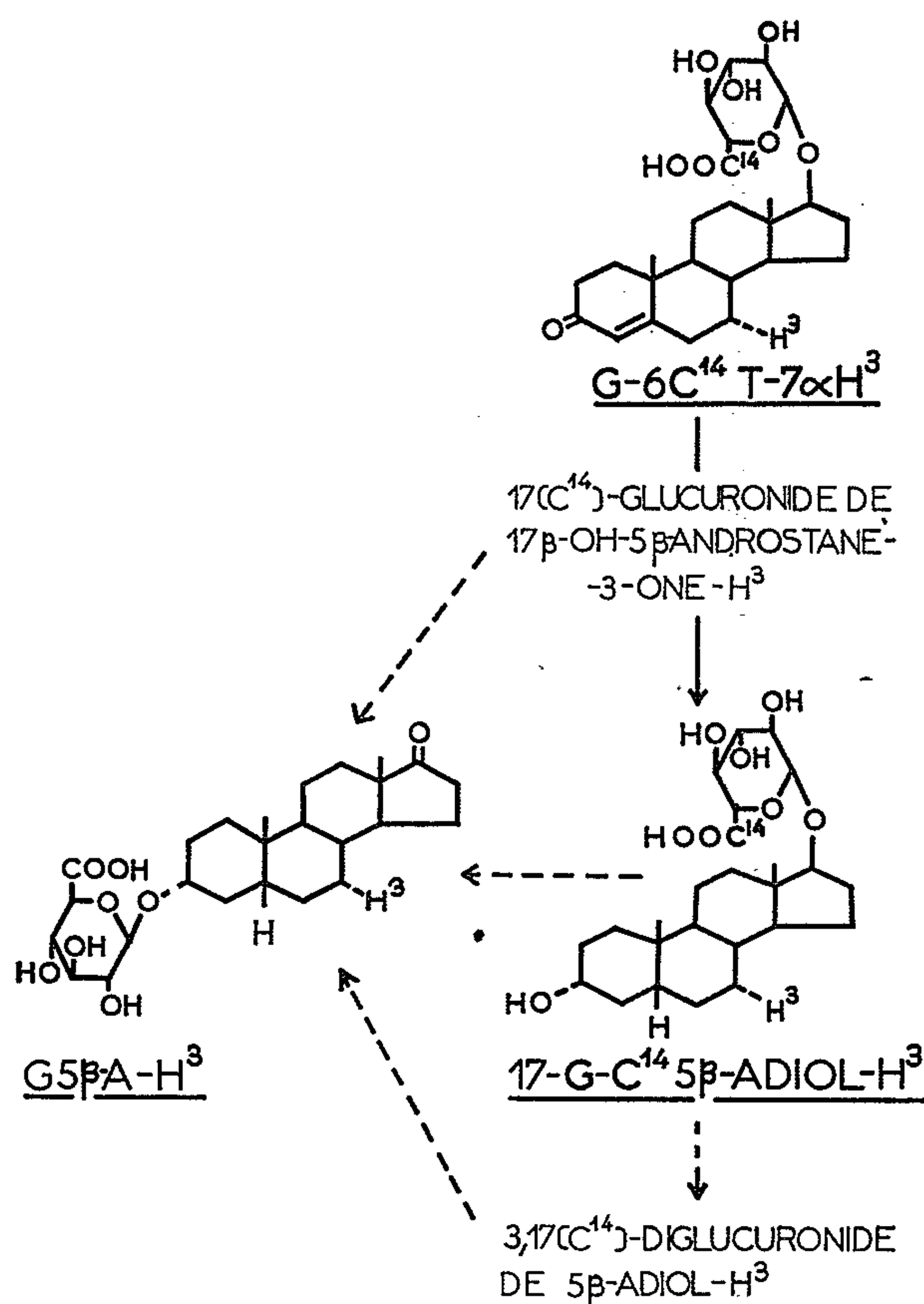
L'isolement du glucuronide-^{14}C de 5β-androstanediol-^{3}H après administration de glucuronide-^{14}C de testostérone-^{3}H démontre *l'existence d'un métabolisme direct de réduction de la double liaison et de la cétone du noyau* A, *sans rupture du lien osidique*. C'est, dans la série des glucuronides, un résultat similaire à celui qui a été précédemment obtenu avec certains ester-sulfates de stéroïdes ([7]). Dans les deux cas, il est ainsi démontré qu'une partie des stéroïdes conjugués ne sont pas hydrolysés par les enzymes correspondantes (β-glucuronidase et sulfatase) mais ne sont pas excrétés pour autant : ils subissent un métabolisme « direct » ([7]). Un glucuronide peut donc servir de substrat à des enzymes impliquées dans les transformations métaboliques des stéroïdes (ici $\Delta 4$-5β-réductase et 3α-hydroxyhydrogénase); il reste à déterminer si ces enzymes sont spécifiques.

TABLEAU I.

	Glucuronide de testostérone injecte (μCi) (o).	Métabolites urinaires (% de o). Glucuronide de testostérone.	Glucuronide de 5β-androstanediol.	Glucuronide de 5β-androstérone.
^{14}C..........	0,24	19,5	7,4	–
^{3}H...........	1,50	20,7	8,1	5,4

Les rapports $^{3}H/^{14}C$ du glucuronide de testostérone injecté, du glucuronide de testostérone et du glucuronide de 5β-androstanediol urinaires sont très voisins (tableau I). Les méthodes de comptage ne

permettent pas d'affirmer que les légers écarts observés sont significatifs; au plus indiqueraient-ils une hydrolyse suivie de reconjugaison affectant moins de 10 % du processus, et ils ne pourraient pas expliquer la formation du glucuronide de 5β-androstérone-^{3}H à partir de la testostérone libérée. Le fait que ce glucuronide ne soit pas marqué par ^{14}C implique que l'acide initialement fixé en C-17 n'a pas resservi à conjuguer le 5β-andro-



G-6-^{14}C T-7 α-^{3}H : glucuronide-6-C^{14} de testostérone-7 α-^{3}H; 17-G-^{14}C 5 β-ADIOL-^{3}H : 17-glucuronide-^{14}C de 5 β-androstanediol-^{3}H; G-5 β-A-^{3}H : glucuronide de 5 β-androstérone-^{3}H.

stérone-^{3}H en position C-3. Parallèlement une telle observation tend à démontrer, en ce qui concerne le glucuronide-^{14}C de 5β-androstanediol-^{3}H, que le marquage de l'acide glucuronique par ^{14}C est le fait de la persistance de la copule acide en C-17, car une reconjugaison en C-3 entraînerait la perte du ^{14}C.

Les résultats permettent deux autres considérations : il est connu que le 5β-androstanediol urinaire est glucuroconjugué dans la mesure où il est libérable par la β-glucuronidase, mais la structure de ce composé conjugaison en 3 ou 17, ou 3 et 17) n'est pas connue. Compte tenu de ces que 25 % de ce métabolite de la testostérone dérive du glucuronide de testostérone formé à partir de la testostérone (^{3}), on en déduit que 25 % au

moins du 5β-androstanediol urinaire glucuro-conjugué est du 17-glucuronide de 5β-androstanediol. D'autre part, en ce qui concerne la filiation entre le glucuronide de testostérone et le glucuronide de 5β-androstérone on ne peut décider s'il dérive du glucuronide de 5β-androstanediol par hydrolyse initiale, si le glucuronide de 5β-androstanediol est d'abord conjugué en C-3 et le glucuronide en 17 subséquemment hydrolysé, ou s'il existe une bifurcation métabolique avant la formation du glucuronide de 5β-androstanediol (*figure*).

Sur le plan physiologique, les glucuronides de stéroïdes, composés particulièrement hydrosolubles et dont la clearance rénale est très élevée, semblaient le type même des produits de détoxication. Certains, tels les glucuronides d'androstérone et d'aldostérone, sont totalement éliminés [(8), (9)]; d'autres sont clivés métaboliquement (10). Le métabolisme direct d'un glucuronide de stéroïde n'avait pas été décrit jusque-là; le présent travail le démontre pour le glucuronide de testostérone, dont l'intérêt vient de ce qu'il s'agit du glucuronide d'une hormone (et non d'un métabolite). La question se pose, sur le plan biochimique, de savoir si le 5β-métabolisme direct du glucuronide de testostérone relève d'une spécificité enzymatique ou d'un accès sélectif du composé aux enzymes. Les travaux en cours abordent actuellement ce problème général à l'aide de ce modèle privilégié.

(*) Séance du 3 novembre 1965.

(1) H. E. HADD et R. K. RHAMY, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 25, 1965, p. 876.
(2) P. ROBEL, R. EMILIOZZI et E. E. BAULIEU, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1331.
(3) P. ROBEL, R. EMILIOZZI et E. E. BAULIEU, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965 (sous presse).
(4) R. EMILIOZZI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3875.
(5) E. E. BAULIEU et R. EMILIOZZI, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 823.
(6) P. SIITERI, *Steroids*, 2, 1963, p. 687.
(7) E. E. BAULIEU, C. CORPECHOT et R. EMILIOZZI, *Steroïds*, 2, 1963, p. 429.
(8) P. SIITERI et S. LIEBERMAN, *Biochemistry*, 2, 1963, p. 1171.
(9) R. H. UNDERWOOD et J. F. TAIT, *J. Clin. Endocrinol. Métab.*, 24, 1964, p. 1110.
(10) E. E. BAULIEU, P. ROBEL et P. MAUVAIS-JARVIS, *Endocrine Society Meeting*, New York, 1965, Résumé n° 45.

(*Unité de Recherches sur le Métabolisme moléculaire et la Physiopathologie des Stéroïdes, Institut National de la Santé et de la Recherche médicale* et *Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine,* 45, *rue des Saints-Pères, Paris,* 6e.)

BIOCHIMIE. — *Influence du propylthiouracile sur la biosynthèse de la thyroglobuline et de ses précurseurs par des coupes de thyroïdes de Rat en survie.* Note (*) de M. **Serge Lissitzky**, Mmes **Janine Torresani**, **Marie Roques** et M. **Claude Simon**, présentée par M. Jean Roche.

L'inhibition de l'iodation de la thyroglobuline (Tg) par le thiouracile (TU) et ses dérivés dans des coupes de thyroïde en survie ou *in vivo* est un fait bien établi. Seed et Goldberg (1) ont récemment montré que le propylthiouracile (PTU) à la concentration 1.10^{-3} M inhibait tota-

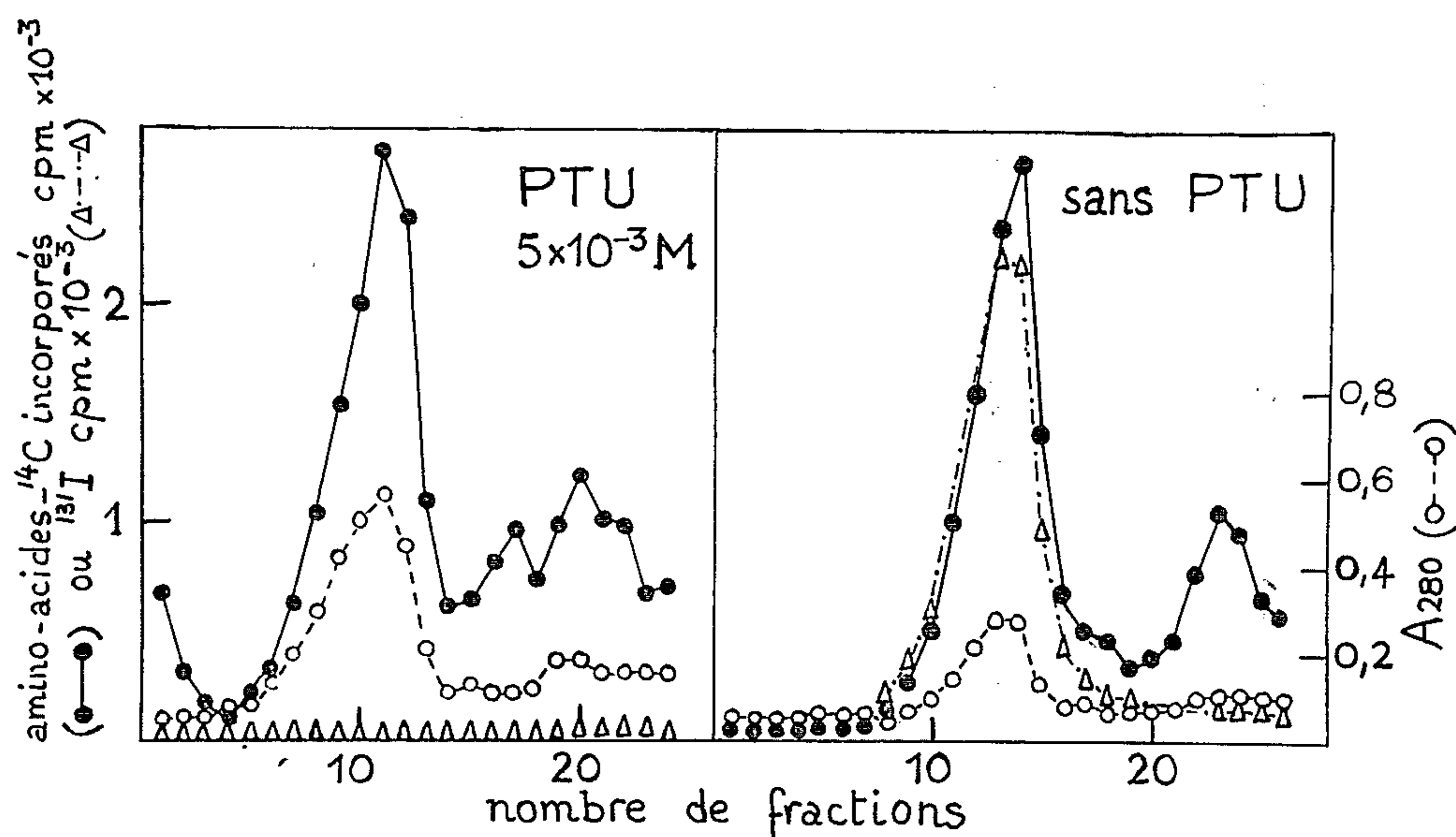


Fig. 1. — Centrifugation sur un gradient de densité des protéines solubles de thyroïdes de Rat marquées par les aminoacides-^{14}C en présence ou en l'absence de propylthiouracile.

Les demi-hémithyroïdes de cinq rats (200 g) ont été préincubées pendant 30 mn dans 2 ml de milieu de Eagle contenant ou non le PTU (5.10^{-3} M); on poursuit l'incubation pendant 90 mn après addition de 20 μCi d'hydrolysat de protéines-^{14}C d'algues, puis pendant 40 s après l'addition de ^{131}I (125 μCi). Après rinçage et congélation (— 60°), un extrait (NaCl 0,15 M) est obtenu. Il est fractionné entre 35 et 45 % de la saturation en sulfate d'ammonium. Le précipité est dissous dans l'eau et une fraction aliquote est soumise à une centrifugation sur gradient de saccharose (5-20 %) contenant NaCl 0,15 M pendant 5 h à 39 000 t/mn dans le rotor SW 39 de la centrifugeuse Spinco L.

lement l'incorporation de ^{125}I dans la Tg de coupes de thyroïdes de mouton en survie alors qu'il était sans action sur l'incorporation de valine-^{14}C dans cette protéine ou ses précurseurs. Soodak et coll. [(2), (3)] ont de même montré que l'incorporation de leucine-^{14}C dans les protéines thyroïdiennes *in vivo* n'était pas perturbée par l'administration de thiourée à des rats. Cette Note montre au contraire que, pour des concentrations

supérieures à 1.10^{-3} M dans le milieu d'incubation, le PTU inhibe effectivement l'incorporation d'acides aminés-^{14}C dans la Tg de coupes de thyroïdes de Rat en survie.

Les thyroïdes provenaient de rats mâles Wistar nourris avec un régime de biscuits standard. Le traitement des glandes, les conditions d'incubation, l'extraction des protéines solubles et les méthodes d'analyse ont été décrits précédemment [(4), (5)]. Les conditions particulières seront données dans la légende des illustrations. Le PTU a été dissous dans le minimum de NaOH 2 N et le pH ramené à 8,8 avec HCl. Il a été apporté un volume maximal de 1/10 du volume total du milieu d'incubation.

TABLEAU I.

Inhibition par le propylthiouracile de l'incorporation d'acides aminés-^{14}C dans la thyroglobuline S 19.

Concentration en PTU (M).		Fraction S 19. ^{14}C (c. p. m.)	A 220.10^3.	c. p. m. ^{14}C, A 220.10^3.	Inhibition (%) de l'incorporation de aminoacides-^{14}C.	^{131}I.
1.10^{-3}	E	3 760	1 540	2,40	0	84,3
	T	5 420	2 560	2,11	–	–
5.10^{-3}	E	12 300	2 880	4,27	47,0	99,7
	T	10 620	1 300	8,07	–	–
1.10^{-2}	E	5 810	4 500	1,29	46,7	96,9
	T	9 200	3 800	2,42	–	–

Conditions expérimentales : *voir* la figure 1. Les valeurs indiquées correspondent à la somme des mesures effectuées pour chaque fraction du pic S 19 après centrifugation sur gradient de saccharose d'une fraction aliquote des protéines solubles totales fractionnées par le sulfate d'ammonium entre 35 et 45 % de la saturation. E, essais avec PTU; T, témoins sans PTU.

La figure 1 montre qu'à la concentration 5.10^{-3}M le PTU inhibe l'incorporation des acides aminés-^{14}C dans la Tg de coupes de thyroïdes de rats. Aucun effet n'est observé pour une concentration 1.10^{-3}M ou inférieure. Le tableau I indique le pour-cent d'inhibition de l'incorporation des acides aminés-^{14}C pour différentes concentrations en PTU et pour un temps d'incubation de 90 mn. Pour les concentrations les plus faibles (5.10^{-5}M) l'inhibition de l'organification de l'iodure est toujours très importante. De plus, des thyroïdes provenant de rats ayant reçu pendant quatre jours avant le sacrifice 5 mg de PTU par voie sous-cutanée incorporent *in vitro* les acides aminés-^{14}C dans la Tg à une vitesse beaucoup plus faible que les rats n'ayant pas reçu de PTU (inhibition de 32 % pour un temps d'incubation de 90 mn).

Dans les deux types d'expériences et pour des concentrations en inhibiteur supérieures à 1.10^{-3}M dans le milieu d'incubation, on a toujours constaté une accumulation de la sous-unité S 12 et des espèces S 3 à 8 acidoinsolubles précurseurs de la Tg.

Discussion. — Les expériences décrites démontrent une inhibition de l'incorporation d'acides aminés-^{14}C dans la Tg après incubation des glandes en présence de concentrations élevées de PTU ($> 1.10^{-3}$ M). Pour les conditions expérimentales utilisées, la concentration en PTU dans les thyroïdes incubées n'est pas connue, mais il n'est pas exclu qu'elle puisse être très inférieure à celle existant dans le milieu de suspension.

L'inhibition de la synthèse de la Tg par le PTU n'est sûrement pas liée à une action de l'inhibiteur au niveau de la transcription du DNA en RNA messager, étant donné la demi-vie longue du RNA messager de la Tg [(15 h environ chez le mouton ([1])] et l'absence d'incorporation du TU marqué dans les RNA de thyroïde de Rat ([6]).

La participation éventuelle d'une inhibition de la synthèse de la Tg en plus de celle de l'organification de l'iodure dans l'action antithyroïdienne du PTU devra être précisée. Perelmutter et coll. ([7]) ont récemment montré que la thyroïde de rats nourris pendant des temps variables (2 à 28 jours) avec un régime contenant du TU s'appauvrissait en Tg S 19 et s'enrichissait en sous-unité S 12 et en espèces iodées de S ∼ 3.

L'accumulation relative des espèces S 12 et S 3-8 dans nos expériences pourrait être liée, soit à une action directe de PTU sur la polymérisation des chaînes et/ou de la sous-unité de la Tg, soit à l'incapacité des précurseurs de se polymériser en raison de leur faible taux d'iodation. Des arguments en faveur de ce que les sous-unités non iodées de la Tg puissent se polymériser [([3]), ([9])] et que l'iodation du polymère obtenu soit nécessaire pour sa maturation ([8]), ont été apportés récemment.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) R. W. SEED et I. H. GOLDBERG, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, p. 764.
([2]) M. SOODAK, F. MALOOF et G. SATO, *Feder. Proc.*, 23, 1964, p. 268.
([3]) F. MALOOF, G. SATO et M. SOODAK, *Medicine*, 43, 1964, p. 375.
([4]) S. LISSITZKY, M. ROQUES, J. TORRESANI, C. SIMON et S. BOUCHILLOUX, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 16, 1964, p. 249.
([5]) S. LISSITZKY, M. ROQUES, J. TORRESANI et C. SIMON, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).
([6]) R. H. LINDSAY, H. NAKAWAGA et P. P. COHEN, *Endocrinol.*, 76, 1965, p. 728.
([7]) L. PERELMUTTER, H. WATANABE et N. R. STEPHENSON, *Can. J. Biochem.*, 43, 1965, p. 399.
([8]) R. W. SEED et I. H. GOLDBERG, *Science*, 149, 1965, p. 1380.
([9]) J. NUNEZ, J. MAUCHAMP, V. MACCHIA et J. ROCHE, *Biochim. Biophys. Acta*, 107, 1965, p. 247.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, boulevard d'Alès, Marseille.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Hétérogénéité des caroténoïdes dans les feuilles vertes.*

Note (*) de M. Claude Costes et Mme Marie-Esther Deroche, présentée par M. Roger Gautheret.

En procédant à une extraction ménagée des caroténoïdes de feuilles de Blé, par une succession de solvants (éther de pétrole + éthanol) de polarité croissante, on met en évidence une hétérogénéité dans les liaisons du β-carotène, de la lutéine et de la violaxanthine aux structures des chloroplastes. A cette hétérogénéité de liaison est associée une hétérogénéité métabolique qui se traduit par des différences entre les vitesses de renouvellement des fractions d'un même pigment.

La présente Note rapporte les résultats expérimentaux qui semblent mettre en évidence, dans le groupe des catégories foliaires, une hétérogénéité analogue à celle observée pour la chlorophylle *a* [(1), (2), (3)].

Méthodes. — Nous avons travaillé sur du Blé (*Triticum durum*, variété Guelma). Les jeunes plantes (13 jours) photosynthétisent pendant 1 h en présence de $^{14}CO_2$. Sur 10 g de parties aériennes, on procède à des extractions successives par des volumes égaux (500 ml) de mélanges binaires (éther de pétrole 40-60°C + éthanol) de proportion croissante en éthanol : le pour-cent d'éthanol dans le mélange augmente de 0,1 en 0,1, depuis 0 jusqu'à 2 %. La technique d'extraction au mortier a été décrite en détail précédemment (1). Après saponification de chaque extrait, les caroténoïdes sont chromatographiés sur colonne de cellulose [(4), (5)]. Après dosage, les pigments sont alors purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine (β-carotène) ou de $CaCO_3$ (lutéine) et leur radioactivité spécifique mesurée [(4), (5)].

Mise en évidence de l'hétérogénéité des caroténoïdes. — L'examen des courbes d'extraction du β-carotène, de la lutéine, de l'époxylutéine, de la violaxanthine et de la néoxanthine attire l'attention sur deux points (*fig.* 1) :

— La plus grande partie (68 %) du β-carotène est extraite avec des mélanges faiblement polaires (de 0 à 0,2 % d'éthanol dans l'éther de pétrole); de plus, la courbe d'extraction présente une discontinuité qui semble indiquer l'existence d'une seconde fraction de β-carotène plus fortement liée aux structures des chloroplastes que la première.

— Une faible proportion (2 %) de la lutéine et de la violaxanthine totales est extraite par de l'éther de pétrole pur. Ces deux xanthophylles étant peu solubles dans l'éther de pétrole, les fractions ainsi facilement extraites sont vraisemblablement peu liées aux structures chloroplastiques, alors que la liaison des autres fractions est plus forte.

En effet, si l'on rompt les liaisons entre les caroténoïdes et les lipoprotéines en soumettant les feuilles à un traitement thermique (15 mn à 100°C), la proportion de pigment facilement extractible par l'éther de pétrole augmente considérablement : elle passe de 12 % (feuilles fraîches) à 70 % (feuilles dénaturées) des caroténoïdes totaux.

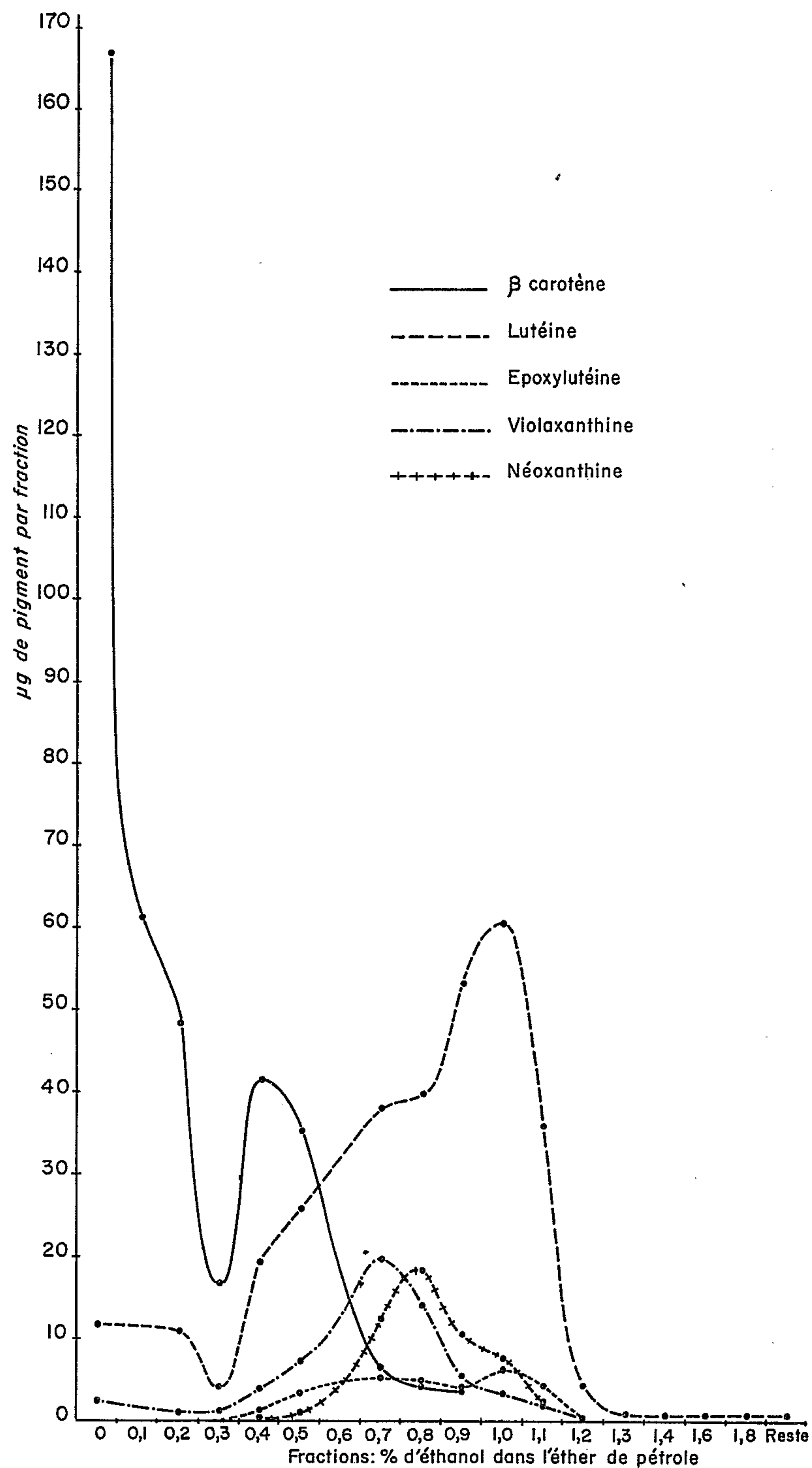


Fig. 1. — Courbes d'extraction des caroténoïdes de feuilles de Blé.

La discontinuité observée dans les courbes d'extraction ménagée du β-carotène, de la lutéine et de la violaxanthine nous permet donc de penser que *chacun de ces pigments présente une hétérogénéité dans sa liaison au complexe lipoprotéique des chloroplastes.*

Radioactivité spécifique des formes de caroténoïdes. — Les radioactivités spécifiques (R. S.) des fractions de β-carotène, de lutéine et de violaxanthine extraites par chaque mélange de solvants sont représentées dans la figure 2. De l'observation de ces diagrammes, il ressort que :

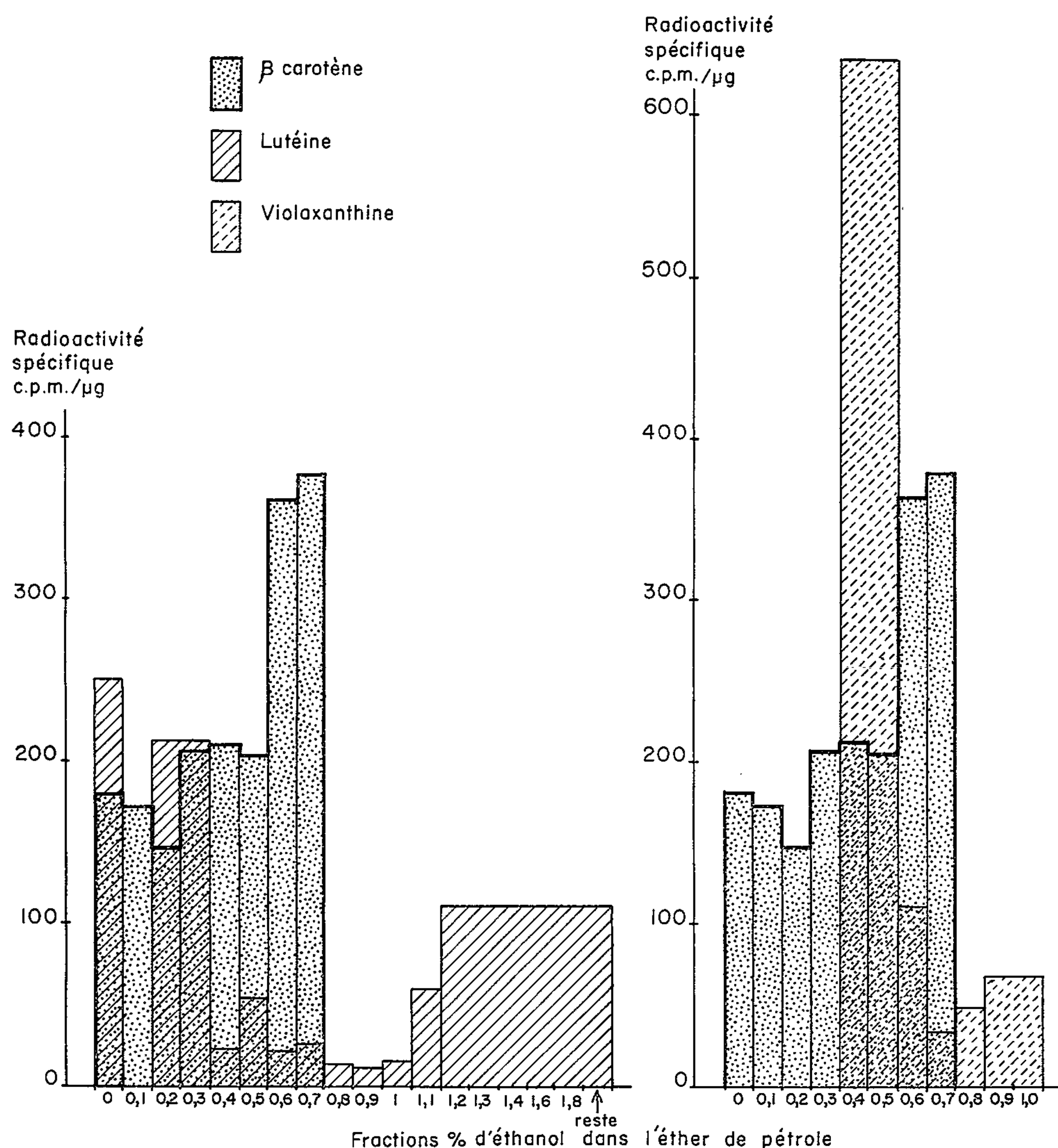


Fig. 2. — Diagramme des radioactivités spécifiques des fractions du β-carotène, de la lutéine et de la violaxanthine.
A gauche : comparaison β-carotène-lutéine.
A droite : comparaison β-carotène-violaxanthine.

— la partie facilement soluble du β-carotène (91 %) a une R. S. comprise entre 145 et 210 c. p. m./µg, alors que le β-carotène difficilement extractible (7 %) a une R. S. beaucoup plus élevée (363 à 379 c. p. m./µg);

— la lutéine facilement extractible (8 %) présente une R. S. élevée, supérieure à 200 c. p. m./µg. Au contraire, pour la lutéine moyennement soluble (89 %), la R. S. varie de 12 à 59 c. p. m./µg. Mais il apparaît une

troisième forme de lutéine, très fortement liée aux structures chloroplastiques, qui ne représente que 2,5 % de la lutéine totale, et dont la R. S. est de 111 c. p. m./µg;

— la violaxanthine se comporte comme la lutéine : 15 % de la violaxanthine totale, facilement extractible, a une R. S. de 634 c. p. m./µg, alors que 75 % de ce pigment présente une R. S. beaucoup plus basse (de 33 à 110 c. p. m./µg).

Conclusions. — Ces résultats nous montrent que les caroténoïdes, comme la chlorophylle *a* (1), n'ont pas la même vitesse de renouvellement selon qu'ils sont plus ou moins fortement liés aux lipoprotéines des chloroplastes. A *l'hétérogénéité de liaison* que mettent en évidence les courbes d'extraction ménagée, est associée une *hétérogénéité métabolique* qui se traduit par des différences entre les R. S. des fractions d'un même pigment biosynthétisé à partir de $^{14}CO_2$. Ces différences de vitesse de renouvellement entre les molécules d'un pigment donné, sont indécelables lors des extractions totales par l'acétone. Il est intéressant de noter que l'hétérogénéité métabolique des caroténoïdes semble en accord avec la multiplicité des réactions de biosynthèse et d'interconversion de ces pigments dans les feuilles vertes [(4), (5)].

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) M. E. Deroche-Laborie, C. Costes et F. Ferron, *Ann. Physiol. vég.*, 6, n° 3, 1964, p. 187-209.

(2) D. I. Sapozhnikov et S. A. Chernomorsky, *Fiziol. Rasten.*, 7, n° 6, 1960, p. 660-664.

(3) A. A. Shlyk et G. N. Nikolaeva, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 142, n° 2, 1962, p. 460-463.

(4) C. Costes, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1964.

(5) C. Costes, *Ann. Physiol. vég.*, 7, n° 2, 1965, p. 105-142.

(*I. N. R. A., Station centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des catécholamines sur le cytochrome* C. Note (*) de M. **Jean Laparra**, transmise par M. René Fabre.

L'étude spectrophotométrique du cytochrome C montre qu'en présence des catécholamines, le cytochrome passe très rapidement de sa forme oxydée à sa forme réduite. Cette action des catécholamines sur la chaîne respiratoire est confirmée *in vivo*.

Dans le cadre d'une étude sur les inhibiteurs de la dopa-décarboxylase, nous avons été amené à étudier plus particulièrement la propriété qu'ont ces inhibiteurs de potentialiser le sommeil expérimental provoqué par les barbituriques ([1]). C'est ainsi que nous émettons l'hypothèse que la

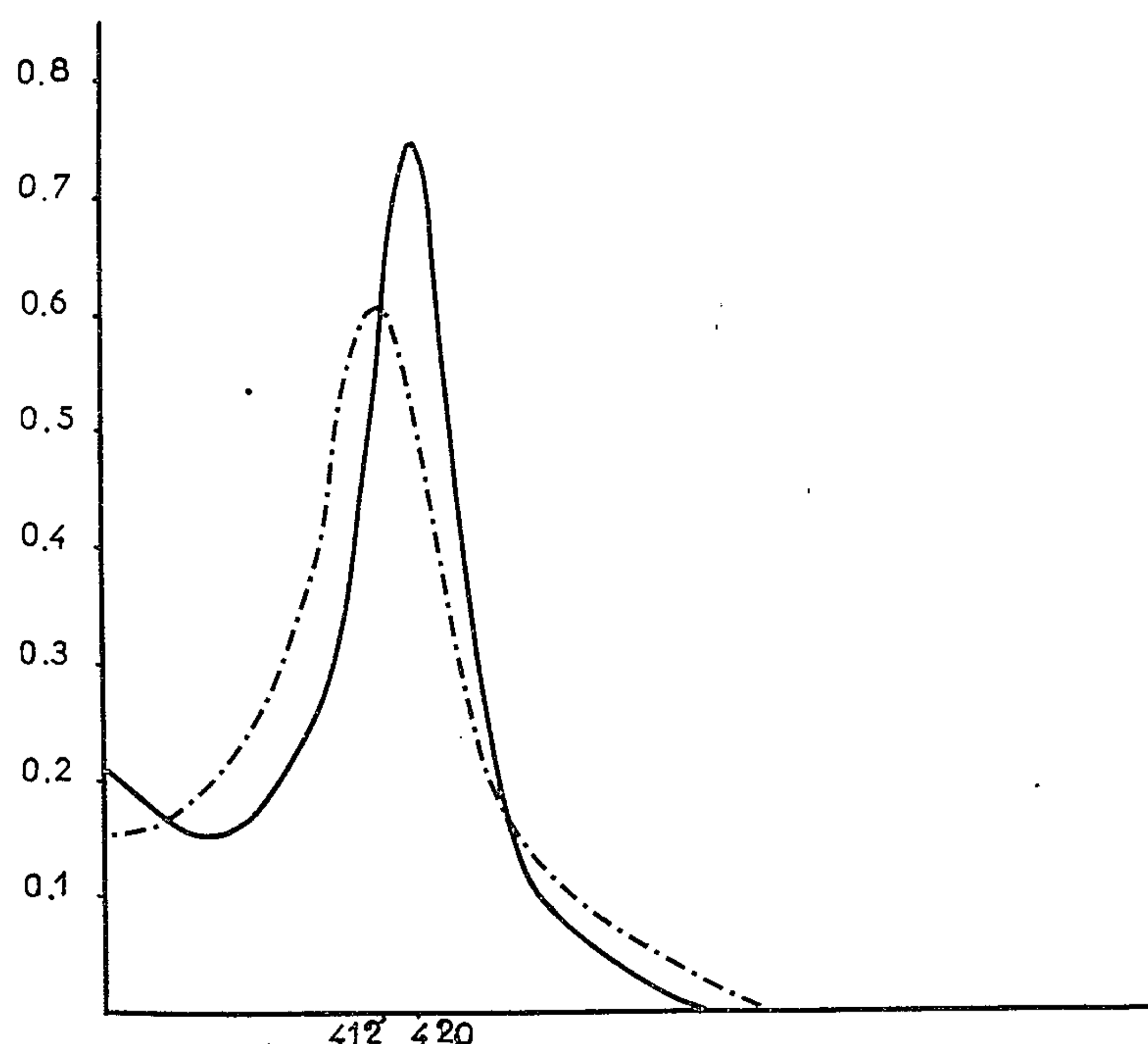


Fig. 1.

Fig. 1 et 2. — La forme oxydée est obtenue par action de $K_3Fe(CN)_6$ et la forme réduite par $Na_2S_2O_4$.
——— cytochrome réduit; —·—·— cytochrome oxydé.

décarboxylation de la dopa étant freinée, sa concentration peut augmenter au niveau de l'hypothalamus qui est l'un des centres du cerveau le plus riche en dopa-décarboxylase ([2]), la dopa étant d'autre part, la seule amine catéchique à pouvoir franchir la barrière hémato-cérébrale ([3]).

Nous avons étudié le comportement du cytochrome C en présence des diverses catécholamines, à savoir : la dopa, la dopamine, la nor-adrénaline et l'adrénaline. Ces substances dérivent du noyau orthodiphénolique et ont un potentiel d'oxydoréduction très important et supérieur à + 0,30 V,

ce qui les situe entre le cytochrome C et l'oxygène dont les potentiels sont respectivement de + 0,26 et + 0,81 V.

Nous avons utilisé du cytochrome C de cœur de cheval, que nous avons mis en solution dans un tampon phosphate 0,1 M à pH 7,4, pour obtenir une concentration finale de 0,24 mg/ml, soit environ 2.10^{-5}M. Les échantillons de catécholamine sont ajoutés sous forme cristallisée à la concentration de 0,5 mg/ml. La préparation de solution est en effet très difficile, ces produits étant très oxydables à pH élevé.

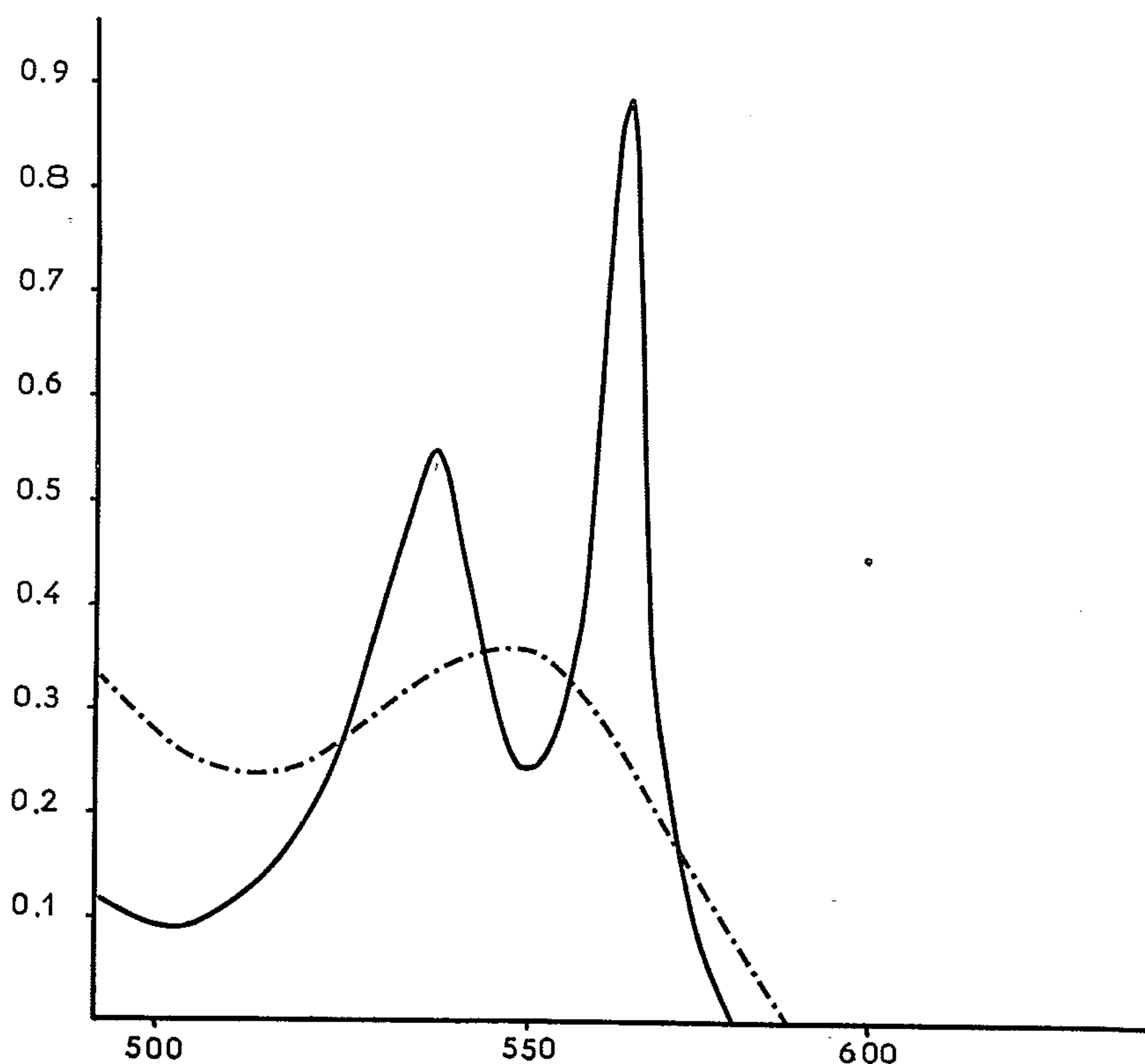


Fig. 2.

On peut suivre l'oxydation ou la réduction du cytochrome C à différentes longueurs d'onde, l'absorption la plus importante ayant lieu à 412 mμ pour le cytochrome oxydé et à 420 mμ pour le cytochrome réduit, mais la modification du spectre à 550 mμ est beaucoup plus caractéristique de la transformation de la forme oxydée en la forme réduite.

Les figures 1 et 2 illustrent ces modifications.

Nous avons noté que cette réduction du cytochrome C était instantanée et n'augmentait pas avec le temps.

Envisageant la possibilité de formation de quinones par les deux fonctions phénols, nous avons étudié quelques autres dérivés diphénoliques et en particulier l'acide 3.4-dihydroxyphénylacétique, l'acide 3.4-dihydroxycinnamique qui ont également réduit le cytochrome oxydé.

Quelques monophénols que nous avons essayés, notamment le *p*-hydroxybenzoate de méthyle, les acides ortho et parahydroxycinnamique n'ont pas modifié le spectre. Par contre, la 3-méthoxy-4 hydroxyphénéthylamine, dont la fonction phénol en position 3 est bloquée par un groupement méthoxy réduit le cytochrome oxydé.

Cette action réductrice des catécholamines, sur le cytochrome, notamment de la dopa, pourrait expliquer cette potentialisation du sommeil

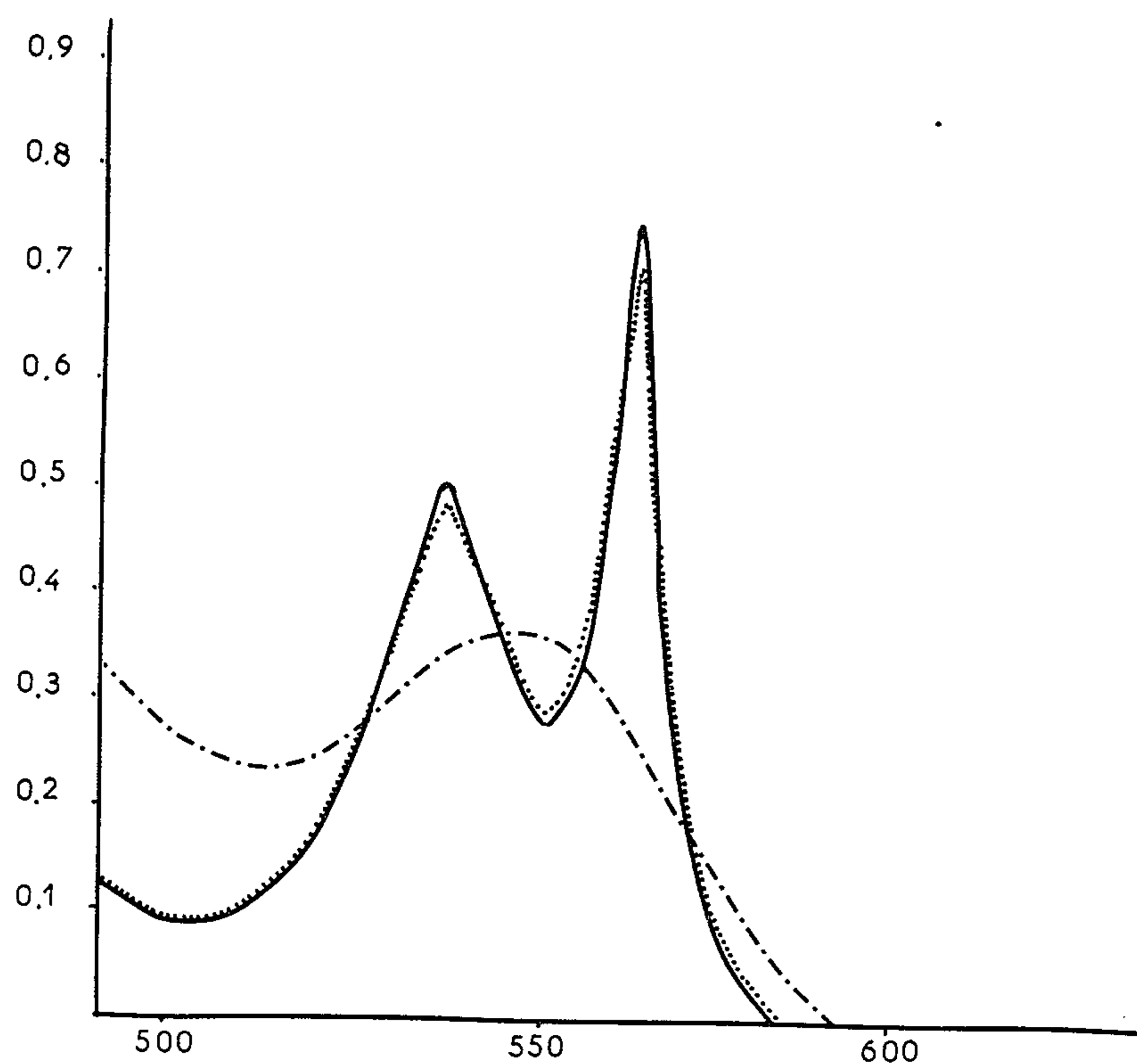


Fig. 3. — Action réductrice de la dopa et de la dopamine sur le cytochrome oxydé.
——— cytochrome réduit par dopa;
········· cytochrome réduit par dopamine;
—·—·— cytochrome oxydé.

expérimental que nous avons mise en évidence par la technique suivante :

Nous avons administré un barbiturique (méthyl-butyl-éthyl-barbiturate de sodium) par voie intrapéritonéale à un lot de 10 souris à la dose de 30 mg/kg. A cette dose liminaire on ne constate pas l'apparition de sommeil chez les animaux. Par contre, si aussitôt après l'administration du barbiturique, on injecte à un autre lot de 10 souris de la D. L. dopa à la dose de 150 mg/kg, on constate l'apparition de sommeil, caractérisé par la perte du réflexe de posture, chez tous les animaux. Le temps moyen de sommeil a été de 15 mn dans les conditions où nous avons opéré.

Cette augmentation de l'action du barbiturique ne peut être imputée à une modification de son élimination puisque cette dose n'entraîne pas de sommeil chez les animaux témoins et que, d'autre part, l'injection de dopa suit celle du barbiturique. Dans ces conditions, on peut conclure que l'action de la dopa se situe au même niveau que l'action du barbiturique, c'est-à-dire au niveau de la chaîne respiratoire.

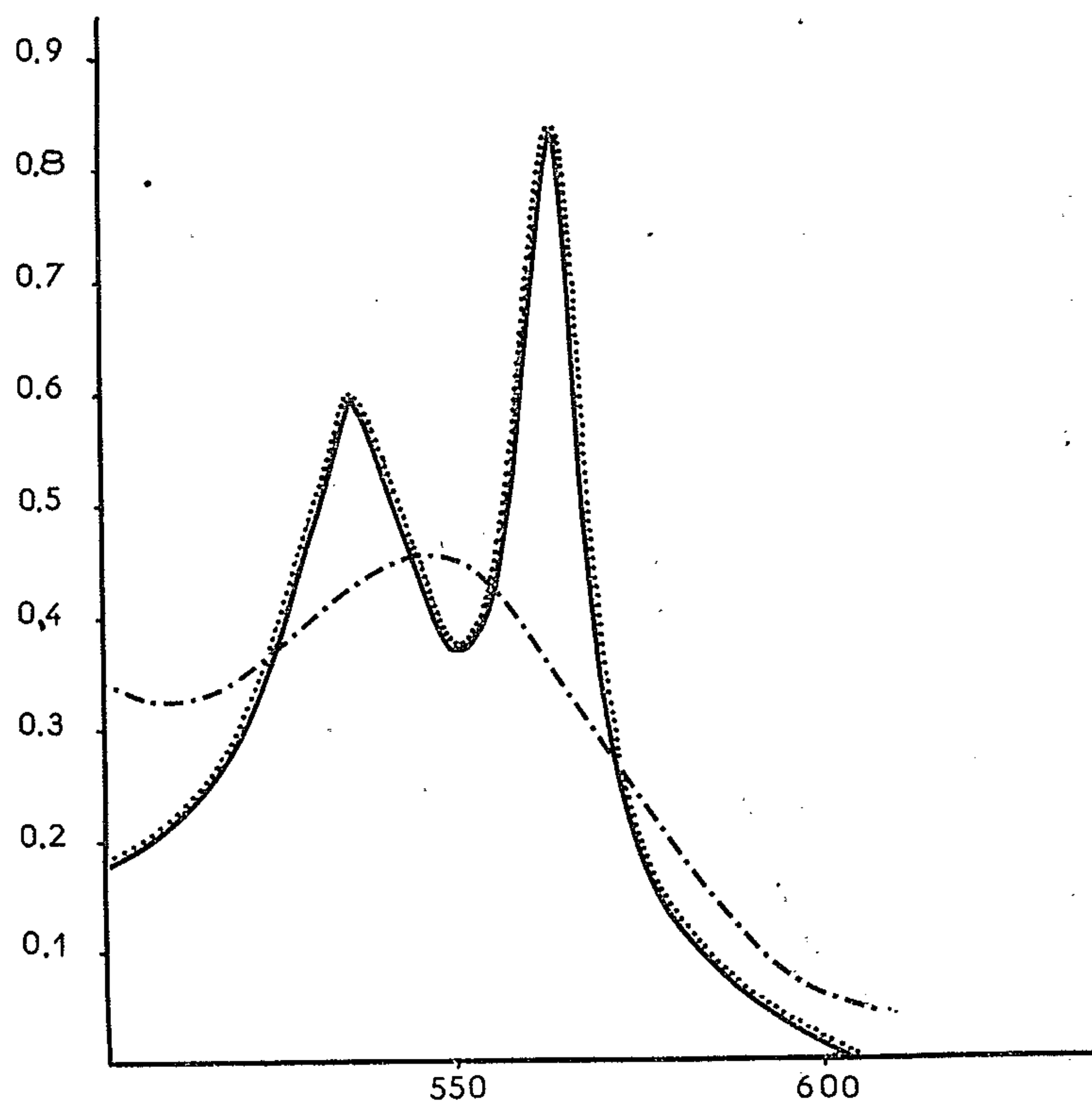


Fig. 4. — Action réductrice de la nor-adrénaline et de l'adrénaline sur le cytochrome oxydé.
——— cytochrome réduit par adrénaline;
.... cytochrome réduit par nor-adrénaline;
—·—·— cytochrome oxydé.

Des travaux en cours avec des produits marqués au ^{14}C nous permettront de préciser dans quelle proportion une modification de la concentration des catécholamines peut perturber la respiration cellulaire et les altérations qui peuvent en découler.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(¹) J. CAHN et M. HÉROLD, *Agressologie*, 4, 1963, p. 375.
(²) A. BERTLER et E. ROSENGREN, *Experientia*, 15, 1959, p. 382.
(³) H. LABORIT, *Presse Médicale*, 72, nº 1, 1964.

(*Laboratoire de Physique nucléaire appliquée, Faculté de Médecine et Pharmacie, place de la Victoire, Bordeaux, Gironde* et *Unité de Recherches de l'I.N.S.E.R.M.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le cholestérol, principal stérol du pollen d'une composée, la Porcelle* Hypochœris radicata. Note (*) de MM. **Michel Devys** et **Michel Barbier**, présentée par M. Jean Roche.

Le cholestérol a été isolé du pollen d'une composée : la Porcelle enracinée (*Hypohœris radicata*); il représente environ 90 % de la fraction stérolique totale. Le pollinastanol est vraisemblablement produit par le même pollen. L'analyse des stérols de six nouvelles espèces de pollens est décrite.

Nous avons précédemment décrit l'analyse des stérols isolés de quelques pollens [(1), (2), (3)]. Le méthylène-24 cholestérol est présent dans tous les pollens étudiés, en proportions variables suivant les espèces. L'analyse par spectrométrie de masse (2) a, par ailleurs montré l'existence dans les pollens d'une série de stérols, ne différant entre eux que par leur chaîne latérale. Ceci nous a amenés à formuler une hypothèse concernant la biosynthèse de la chaîne latérale des phytostérols [(2), (5), (6), (7)]. De telles séries de stérols ont depuis été signalées dans différents extraits de végétaux supérieurs [(3), (8), (9), (10), (11)]. Le cholestérol, considéré jusqu'alors comme un stérol spécifiquement animal, est souvent présent dans ces extraits végétaux. Les feuilles de la pomme de terre *Solanum tuberosum* L. en contiennent jusqu'à 12 % [(12), (13), (14)]. La présence du cholestérol chez les végétaux inférieurs est également connue; il a été isolé de plusieurs espèces d'algues rouges (15), ainsi que de certaines mousses [pour une revue à ce sujet, *voir* (16)].

Dans le présent travail, nous rapportons les résultats de l'analyse des stérols de six nouvelles espèces de pollens. Les fractions stéroliques ont été isolées comme précédemment (1) et les analyses effectuées par spectrométrie de masse (2) et par chromatographie en phase gazeuse des éthers triméthylsilyliques (17). Les résultats de ces analyses sont résumés dans le tableau I.

On constate la grande variabilité de la teneur des pollens en stérols, en fonction des espèces.

Un résultat se dégage plus particulièrement de ces analyses : la présence d'au moins 90 % de *cholestérol* dans la fraction stérolique du pollen de la composée *Hypochœris radicata* (Porcelle enracinée).

Identification du cholestérol. — Par chromatographies sur colonne d'acide silicique et cristallisations répétées dans le méthanol, on obtient un stérol F 142-144°, $[\alpha]_D^{20}$ — 39 ± 2° ($CHCl_3$) (le cholestérol pur fond à 149°, $[\alpha]_D^{20}$ — 39°).

Un acétate, préparé par action de l'anhydride acétique dans la pyridine, fond à 119-121°, $[\alpha]_D^{20}$ — 46° ± 2° ($CHCl_3$) (l'acétate de cholestérol pur fond à 116°, $[\alpha]_D^{20}$ — 47°).

Le spectre infrarouge du stérol isolé est identique à celui d'un cholestérol authentique. Le volume de rétention de son éther triméthylsilylique par chromatographie en phase gazeuse (17) est identique à celui de l'éther triméthylsilylique du cholestérol et la répétition de la chromatographie avec un témoin interne confirme ce résultat. La réaction d'Oppenauer (18) conduit à une substance F 68-72° dont le R_f par chromatographie sur

TABLEAU I.

Analyse des stérols de divers pollens [21].

Pollen.	Pureté du pollen (%).	% d'insaponifiable.	% stérols bruts.	Principaux stérols.
Pommier (*Pyrus malus*)	60	1	0,1	60 % de méthylène-24 cholestérol (*)
Saule (*Salix* sp.)	72	1,9	0,2	50 % de méthylène-24 cholestérol (*) 25 % de β-sitostérol
Bruyère (*Calluna vulgaris*)	87	1,8	0,15	80 % de stigmastérol (*) 10 % de méthylène-24 cholestérol 10 % de β-sitostérol
Mixte :				
Sinapis arvensis	50	2,8	0,7	60 % de cholestérol présence du pollinastanol (*)
Hypochœris radicata	50			
Porcelle (*Hypochœris radicata*)	100	6	0,9	90 % du cholestérol (*)
Orchidée (*Cymbidium* sp.)	100	2,6	0,15	80 % de β-sitostérol (*)
Mixte (**) (composition inconnue)	–	2,9	0,15	Stérols en C_{27} : 15 % (***) C_{28} : 50 » C_{29} : 35 »
Châtaigner (**) (*Æsculus hyppocastanum*)	85	2,8	0,1	Stérols en C_{27} : 3 % (***) C_{28} : 23 » C_{29} : 74 »
Noisetier (**) (*Corylus avellana*)	100	–	–	Stérols en C_{27} : 0 % (***) C_{28} : 25 » C_{29} : 75 »

(*) Résultats évalués d'après les analyses par chromatographie en phase gazeuse et par la spectrométrie de masse.
(**) Résultats précédemment publiés [(2), (3)].
(***) Évaluation par spectrométrie de masse des acétates hydrogénés.

couche mince est identique à celui d'une cholestène-4 one-3 authentique (R_f 0,35 dans le système pentane-acétate d'éthyle 7 : 3, révélation par une solution de 2.4-dinitrophénylhydrazine). Les spectres infrarouges de la cholesténone ainsi préparée et de la cholesténone authentique sont identiques, de même que les spectres ultraviolets ($\lambda_{max} = 241$ mμ dans l'éthanol, $\varepsilon = 18\,000$). La spectrométrie de masse a été effectuée sur l'acétate du stérol d'une part, et sur la cholesténone préparée par la réaction d'Oppenauer, d'autre part. Les spectres obtenus sont identiques à ceux des substances authentiques. En plus des pics de masse attendus, on observe bien la série de pics correspondant aux fragmentations prévues pour un acétate de cholestérol et pour une cholestène-4 one-3.

La spectrométrie de masse, effectuée sur l'acétate du stérol, montre, en outre, la présence d'environ 10 % d'un mélange de stérols dont les masses moléculaires et les chaînes latérales sont identiques à celles du méthylène-24 cholestérol, du campestérol, du β-sitostérol et du stigmastérol [ou du fucostérol, *voir* (2)].

Le pollinastanol, nouveau méthylstérol possèdant un cyclopropane en position 9-19 a précédemment été isolé d'un pollen mixte de composition inconnue [19]. Nous l'avons, de nouveau isolé à partir d'un pollen mixte comprenant environ 50 % de pollen de moutarde (*Sinapis arvensis*) et 50 % de pollen de Porcelle (*Hypochœris radicata* [20]. Les stérols d'un

pollen de moutarde *Sinapis alba* ayant été étudiés et le pollinastanol n'y ayant pas été trouvé ([3]), nous pensons que cette substance est un constituant du pollen de *Hypochœris radicata*. Nous vérifierons ce point dès que nous aurons du pollen de cette plante en quantité suffisante.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) M. Barbier, M. F. Hügel et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 91.

([2]) M. F. Hügel, W. Vetter, H. Audier, M. Barbier et E. Lederer, *Phytochemistry*, 3, 1964, p. 7.

([3]) M. F. Hügel, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris, 1964.

([4]) Le méthylène-24 cholestérol a été isolé pour la première fois des Huîtres : D. R. Idler et U. H. M. Fagerlund, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4142. Il a également été isolé des Abeilles : M. Barbier et O. Schindler, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1999, mais il est probable qu'il provient des pollens, nourriture des abeilles.

([5]) V. R. Villanueva, M. Barbier et E. Lederer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1423.

([6]) V. R. Villanueva, *Thèse de Doctorat (Pharmacie)*, Paris, 1964.

([7]) E. Lederer, *Experientia*, 20, 1964, p. 473.

([8]) P. Dupéron, W. Vetter et M. Barbier, *Phytochemistry*, 3, 1964, p. 89.

([9]) P. Dupéron, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 2268.

([10]) K. Schreiber, G. Osske, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2575.

([11]) J. W. Rowe, *Phytochemistry*, 4, 1965, p. 1.

([12]) D. F. Johnson, R. D. Bennett et E. Heftmann, *Science*, 140, 1963, p. 198.

([13]) M. von Ardenne, G. Osske, K. Schreiber, K. Sternfelder et R. Tümmler, *Kulturpflanze*, 13, 1965 (sous presse).

([14]) M. von Ardenne, G. Osske, K. Schreiber, K. Sternfelder et R. Tümmler, *J. Insect. Physiol.*, 11, 1965, p. 1365.

([15]) K. Tsuda, S. Akagi, Y. Kishida, R. Hayatsu et K. Sakai, *Chem. Pharm. Bull.* (Japan), 6, 1958, p. 724.

([16]) E. Heftmann, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 1963, p. 225.

([17]) W. W. Wells et M. Makita, *Anal. Biochem.*, 4, 1962, p. 204.

([18]) C. Meystre, H. Frey, R. Neher, A. Wettstein et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 627.

([19]) M. F. Hügel, M. Barbier et E. Lederer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2012.

([20]) Cette identification repose sur la comparaison des constantes physiques, ainsi que sur les résultats de la spectrométrie de masse et de résonance magnétique nucléaire; elle fera l'objet d'une Communication ultérieure.

([21]) Les divers échantillons de pollens nous ont été fournis par M. Louveau, Directeur de la Station de Recherches sur l'Abeille et les Insectes Sociaux, Bures-sur-Yvette. Le pollen d'orchidée nous a été donné par la Maison Orlane (Paris).

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et identification d'un caroténoïde aldéhydique en C 40 dans les levures rouges.* Note (*) de MM. **Roger Bonaly** et **Jean Villoutreix**, présentée par M. Jean Roche.

Le 3'.4'-déhydro-17'-oxo-γ-carotène, précurseur de la torularhodine, a été identifié dans des levures du genre *Rhodotorula*.

A de rares exceptions près, les levures du genre *Rhodotorula* synthétisent un mélange assez complexe de caroténoïdes dont le torulène et la torularhodine sont les constituants principaux. Selon une hypothèse formulée par Winterstein [1], la torularhodine, possédant un carboxyle, proviendrait du torulène avec, comme intermédiaire, un aldéhyde de même squelette carboné. Cet aldéhyde, isolé pour la première fois par Winterstein [1] à partir d'un microorganisme non identifié, n'avait cependant jamais pu être retrouvé jusqu'à présent.

Nous avons repris l'étude des précurseurs immédiats de la torularhodine en utilisant principalement un mutant de *Rhodotorula mucilaginosa*, obtenu par irradiation ultraviolette [2]. Ce mutant, stable depuis plusieurs années, synthétise toujours du torulène mais se distingue de la souche mère par l'absence totale de torularhodine. Ce caractère permettait d'envisager que si l'aldéhyde était un précurseur, il s'accumulerait dans la souche mutée et y serait plus aisé à isoler.

Extraction et isolement. — La levure est obtenue par culture en boîtes de Roux sur milieu solide [2]. Récoltées après quatre jours de croissance, les cellules sont immédiatement broyées à l'aide d'un homogénéiseur cellulaire MSK Braun. Le broyat est épuisé par l'acétone jusqu'à décoloration totale. Après avoir fait repasser les pigments dans de l'éther de pétrole, la solution est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis évaporée sous vide. Le résidu est enfin chromatographié sur colonne d'alumine Merck d'activité III et les caroténoïdes (non oxygénés) sont rapidement élués avec de l'éther de pétrole contenant 7 à 8 % d'éther sulfurique. Il reste alors sur la colonne une zone violette qui s'élue par de l'éther de pétrole contenant 10 à 12 % d'éther sulfurique.

Toutes ces manipulations doivent être réalisées à une température voisine de 0° et à l'abri de la lumière.

Identification. — Le pigment provenant de l'élution de la zone violette présente, dans le visible et dans différents solvants, un spectre qui est extrêmement voisin de celui trouvé dans la littérature pour le 3'.4'-déhydro-17'-oxo-γ-carotène [3].

Par chromatographie en couche mince sur un mélange Kieselgel G-alumine 2/1 dans le système éther de pétrole-éther sulfurique 4/1, le pigment isolé migre avec un R_f de 0,40, intermédiaire entre celui du torulène (0,85) et celui de la torularhodine (0). L'action de l'hydrure de lithium et d'alu-

minium dans l'éther sulfurique anhydre à 0°, conduit à un dérivé qui s'acétyle facilement par l'anhydride acétique dans la pyridine anhydre et correspond donc à un alcool vraisemblablement primaire ou secondaire. D'autre part, par rapport au spectre du pigment initial, le spectre de cet alcool se trouve déplacé de 22 mμ vers les courtes longueurs d'onde, ce qui est en bon accord avec la présence, avant réduction, d'un groupement carbonyle.

Par action du chlorhydrate d'hydroxylamine à 60° dans la pyridine et sous azote, nous avons pu caractériser la formation d'une oxime. Nous avons également suivi la cinétique de réduction de notre pigment par le borohydrure de sodium dans différents solvants selon la méthode proposée par Brown ([4]) pour la différenciation des aldéhydes et des cétones. Dans l'alcool absolu, la réduction est obtenue en 8 mn, dans le diéthylène-glycol-diméthyléther (Diglyme) en 30 mn et dans l'alcool isopropylique en 75 mn. Ces durées de réduction impliquent que le groupement carbonyle est de nature aldéhydique.

Nous avons tenté une condensation avec l'acétone en milieu alcalin. Après purification, nous avons isolé un dérivé dont le spectre dans le visible montre, comme ce serait le cas pour un aldéhyde ([5]), une extension du chromophore correspondant à une double liaison conjuguée supplémentaire.

D'après ces différents résultats, il ne fait donc aucun doute que le pigment, que nous isolons, est un caroténoïde aldéhydique.

Enfin, l'identité de cet aldéhyde avec le 3'.4'-déhydro-17'-oxo-γ-carotène synthétique ([6]), a pu être prouvée par comparaison spectroscopique et chromatographique, soit des deux pigments, soit de leurs dérivés préparés dans les mêmes conditions. En aucun cas nous n'avons constaté de différence entre les deux aldéhydes.

Comparaison de l'aldéhyde isolé
et du 3'.4'-déhydro-17'-oxo-γ-carotène synthétique.

Dérivé.	Maximums d'absorption (mμ). Aldéhyde isolé.	Aldéhyde synthétique.
....	400 — (484) — 510 — 542	400 — (483) — 510 — 542
Oxime..............	393 — (470) — 498 — 530	493 — (470) — 498 — 530
Alcool..............	378 460 — 485 — 520	380 — 460 — 487 — 520
Dérivé de condensation avec l'acétone......	410 → (482) — 512 — 545	410 — (485) — 510 — 545

Des essais effectués sur la souche mère ainsi que sur une souche de *Rhodotorula aurantiaca* nous ont permis de caractériser à nouveau cet aldéhyde. Cependant sa mise en évidence dans les souches synthétisant normalement la torularhodine a été très délicate.

En conclusion : L'isolement et la caractérisation du 3'.4'-déhydro-17'-oxo-γ-carotène apporte un argument favorable à l'hypothèse selon laquelle la torularhodine dériverait du torulène par l'intermédiaire de l'aldéhyde correspondant.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) A. Winterstein, A. Studer et R. Rüegg. *Chem. Ber.*, 7, 1960, p. 2951.

(2) J. Villoutreix, *Thèse Sciences*, Nancy, 1960.

(3) R. Rüegg, M. Montavon, G. Ryser, G. Saucy, U. Schwieter et O. Isler. *Helv. Chim. Acta.*, 42, 1959, p. 1384.

(4) H. C. Brown, *J. Chem. Éduc.*, 38, 1961, p. 173.

(5) B. C. L. Weedon *in* T. W. Goodwin, *Chemistry an Biochemistry of Plant Pigments*, Academic Press, 1965, p. 75.

(6) Fourni par le Docteur Isler, Hoffmann-La Roche, Bâle.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté de Pharmacie 5, rue Albert Lebrun, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHARMACEUTIQUE. — *Synthèse et propriétés pharmacodynamiques d'un nouvel analgésique non morphinique : la p-butoxyphénylacétamide.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï, Georges Lambelin, Georges Mees, Claude Gillet** et **Jacques Thiriaux**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

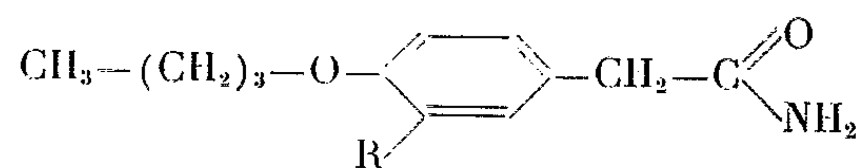
La *p*-butoxyphénylacétamide, dont on décrit la synthèse, possède, dans le test de Blake, une activité analgésique importante, inférieure à celle de la morphine, mais considérablement plus élevée que celles des médicaments analgésiques non morphiniques usuels. Ce composé possède également des propriétés spasmolytiques et antipyrétiques. Certaines relations entre structure moléculaire et activité biologique dans cette nouvelle série ont été établies.

Dans deux Notes récentes ([1]), nous avons signalé une nouvelle famille de composés anti-inflammatoires de structure non stéroïdique : les acides arylhydroxamiques substitués. L'un des composés de cette série, l'acide *p*-butoxyphénylacéthydroxamique (III) ayant retenu particulièrement notre attention, nous en avons étudié le métabolisme par la méthode des molécules marquées avec le carbone ^{14}C, en collaboration avec M. Roncucci et Mlle Simon ([2]); cette étude ayant montré que, parmi les métabolites du composé (III), figure la *p*-butoxyphénylacétamide (I), nous avons entrepris une recherche chimique et pharmacodynamique sur ce dernier corps.

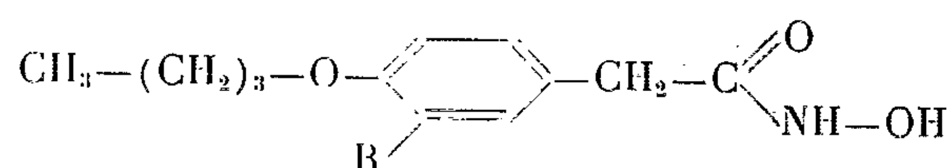
La *p*-butoxyphénylacétamide se prépare au mieux en faisant réagir soit le *p*-butoxyphénylacétate d'éthyle ([1]) sur l'ammoniaque méthanolique en présence de méthylate de sodium, soit l'acide *p*-butoxyphénylacétique lui-même sur l'urée. En pratique, on opère ainsi : 1° à une solution de sodium (0,3 g) dans 300 cm^3 de méthanol absolu saturé en gaz ammoniac, on ajoute le *p*-butoxyphénylacétate d'éthyle (0,15 mol), continue à faire passer un courant de gaz ammoniac pendant 2 h, laisse reposer la nuit, et précipite par l'eau la *p-butoxyphénylacétamide*, qui cristallise du méthanol en prismes incolores, F 186° (Rdt 60 %); 2° On chauffe au bain d'huile un mélange d'acide *p*-butoxyphénylacétique et d'urée en excès, progressivement jusqu'à 150-160° (en 2 à 3 h), puis pendant 1 h à 210-220°; la masse obtenue est traitée par l'eau après refroidissement, et le solide insoluble est recristallisé dans le méthanol, donnant l'amide (I) avec un rendement de 70 % ($C_{12}H_{17}NO_2$, calculé %, C 69,5 et H 8,3, trouvé %, C 69,5 et H 8,3).

Ces deux méthodes sont d'une application générale, et permettent, par exemple, de préparer la *méthyl-3 butoxy-4 phénylacétamide* (II), cristallisant du méthanol en aiguilles incolores, F 170° ($C_{13}H_{19}NO_2$, calculé %, C 70,5 et H 8,7; trouvé %, C 70,5 et H 8,8), la *p-isobutoxyphénylacétamide*,

F 179° ($C_{12}H_{17}NO_2$, calculé %, N 6,8; trouvé %, N 6,8), la *p*-amyloxyphénylacétamide, F 150° ($C_{13}H_{19}NO_2$, calculé %, N 6,3; trouvé % N 6,3), etc.



(I) R = H, (II) R = CH₃



(III) R = H, (IV) R = CH₃

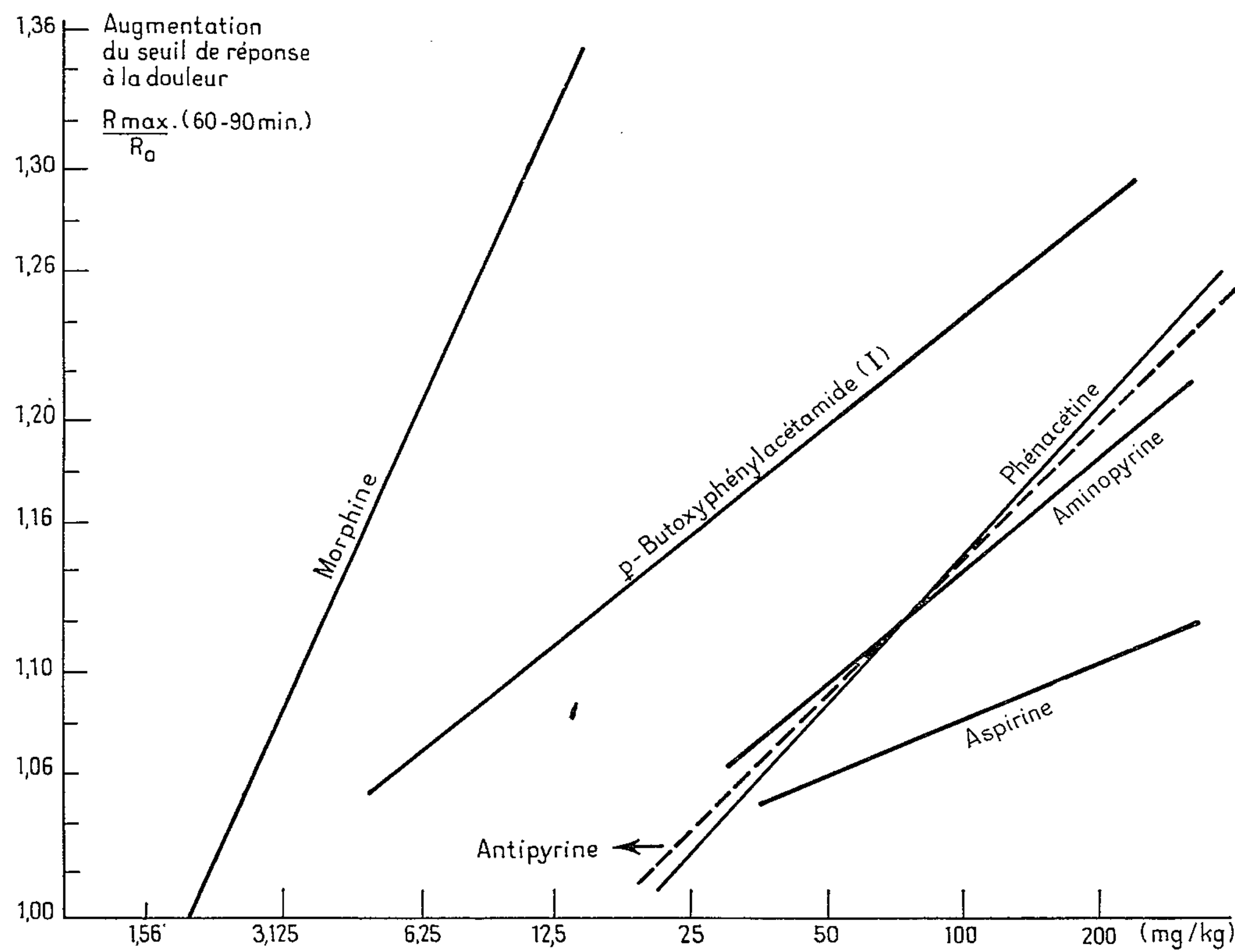
De l'étude toxicologique de la *p*-butoxyphénylacétamide administrée *per os*, il ressort que, chez la Souris comme chez le Rat (Wistar ♂ et ♀), aucune toxicité aiguë n'existe pour des doses allant jusqu'à 8 g/kg; l'adjonction du produit dans les proportions de 0,6, 0,3 et 0,15 % à la nourriture des rats n'a entraîné, après 16 semaines, aucune mortalité, ni changement significatif dans la formule sanguine et la fonction hépatique (les taux de transaminases, de phosphatase alcaline, et de quinine-oxydase sériques n'ont pas varié), ni modification pathologique dans le poids et les aspects macroscopique et histologique des organes suivants : thyroïde, thymus, foie, rate, reins, gonades, surrénales, tube digestif, pancréas, cœur, poumons et cerveau (l'étude anatomo-pathologique est due à M. Parmentier, de l'Université de Bruxelles). En fin d'expérience, l'examen statistique des gains de poids montre que chez les mâles, il n'y a pas de différence significative entre les animaux traités et les témoins, et que les gains de poids chez les femelles traitées par les deux plus fortes doses sont légèrement inférieurs à ceux des témoins, cet effet étant dû à une diminution de consommation de la nourriture. Une étude analogue de toxicité subaiguë chez le Chien (à des doses journalières allant jusqu'à 500 mg/kg) a montré qu'après 7 semaines de traitement, aucune lésion spécifique n'a été observée; chez une femelle traitée à partir de la première semaine de gestation avec une dose de 250 mg/kg par jour, aucun effet tératogène n'a été observé.

L'étude pharmacodynamique montre que le remplacement, par un atome d'hydrogène, de l'hydroxyle situé sur la fonction — NHOH de l'acide *p*-butoxyphénylacéthydroxamique entraîne l'abolition des effets anti-inflammatoires de ce composé, la *p*-butoxyphénylacétamide étant totalement inactive dans le test de l'abcès provoqué par la carragénine chez le Rat [3]. Par contre, la recherche des propriétés analgésiques au moyen de la technique de Blake et coll. [basée sur la production chez la Souris (♂) de réactions nociceptives par des stimulus électriques d'intensités croissantes [4], avec détermination du seuil de réaction à la douleur avant administration *per os*, puis, après celle-ci, toutes les 30 mn pendant 2 h]

révèle chez le composé (I), une activité considérable. La détermination de la dose conférant l'analgésie à 50 % des animaux (DE_{50}), faite comparativement avec cinq analgésiques usuels, donne les résultats suivants (maximum d'activité : entre 60 et 90 mn après le traitement; DE_{50} établies selon la méthode statistique ([5]) de Lichtfield) :

Substance essayée.	DE_{50} (mg/kg) avec limites de confiance de 95 %.		Rapport de puissance.
Composé (I)..........	17	(11,3 — 25,5)	–
Phénacétine...........	103	(75 — 141)	6,06
Aminopyrine...	109	(68 — 174)	6,41
Antipyrine............	115	(63 — 207)	6,76
Aspirine..............	160	(88 — 291)	9,41
Morphine.............	4,95	(3,41 — 7,18)	0,29

On voit ainsi que le composé (I), s'il est environ 3,5 fois moins actif que la morphine, est 6 fois plus actif que la phénacétine, l'antipyrine et l'aminopyrine, et 9 fois plus actif que l'aspirine. D'autre part, la figure



permet de comparer l'intensité de l'action analgésique du composé (I) avec celles des cinq substances de référence. On y voit que les droites exprimant les équations de régression correspondant au composé (I) et à la phénacétine, à l'antipyrine et à l'aminopyrine ont des pentes voisines, le composé (I) occupant une place très favorable. La pente de la droite

correspondant à l'aspirine est beaucoup plus faible; par contre, celle de la droite correspondant à la morphine est beaucoup plus forte, mettant en évidence le caractère différent de l'analgésie procurée par cette substance. La comparaison de l'activité de (I) se fait donc au mieux vis-à-vis de celles de la phénacétine, de l'antipyrine et de l'aminopyrine.

Ainsi, le remplacement, dans la molécule de l'acide *p*-butoxyphénylacéthydroxamique (III), de la fonction N-hydroxyamide par la fonction amide, *entraîne l'abolition* de l'activité anti-inflammatoire, mais *maintient* les propriétés analgésiques. Ce phénomène se retrouve régulièrement chez les nombreux autres couples « acide hydroxamique-amide » que nous avons synthétisés et examinés : par exemple, la méthyl-3 butoxy-4 phénylacétamide (II), contrairement à l'acide méthyl-3 butoxy-4 phénylacéthydroxamique (IV) dont elle dérive, n'est pas anti-inflammatoire, mais son activité analgésique est à peu près égale [DE_{50} : 18 mg/kg (12,8-25,2)] à celle du composé (IV) [DE_{50} : 18,5 mg/kg (12-27)].

Enfin, outre son activité analgésique, la *p*-butoxyphénylacétamide possède une *activité spasmolytique* notable, que nous avons mise en évidence, aux doses de 1 à 15 mcg/cm^3, sur l'iléon isolé de cobaye *in vitro*, soumis à l'action des agents contracturants classiques (acétylcholine, Cl_2Ba, et histamine), et une *activité antipyrétique* nette, mais 3 fois plus faible que celle de l'aspirine (activité déterminée chez le Lapin rendu fébrile par une injection intraveineuse de vaccin antityphique TAB (400 millions de germes par lapin), une dose de 500 mg/kg du produit à éprouver étant administré *per os* tout de suite après l'injection).

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) N. P. Buu-Hoï, G. Lambelin, C. Gillet, C. Lepoivre, J. Thiriaux et G. Mees, *Nature* (sous presse); N. P. Buu-Hoi, G. Lambelin, C. Lepoivre, C. Gillet, M. Gautier et J. Thiriaux, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2259.

(2) Recherches inédites.

(3) K. F. Benitz et L. M. Hall, *Arch. internat. Pharmacodynamie*, 144, 1963, p. 185.

(4) L. Blake, M. L. Graene et E. B. Sigg, *Medicina experimentalis*, 9, 1963, p. 146.

(5) J. T. Lichtfield Jr., et F. Wilcoxon, *J. Pharmacology and exper. Ther.*, 96, 1949, p. 99.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de Recherches Continental-Pharma, 30, chaussée de Haecht, Machelen, Brabant.*)

PHARMACOLOGIE. — *La rufocromomycine* (5 278 *R. P.*), *antibiotique cytostatique.* Note (*) de MM. **Maurice Dubost**, **Pierre Ganter**, Mme **Denise Mancy**, MM. **René Maral**, **Léon Ninet** et **Jean Preud'homme**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La rufocromomycine est un antibiotique doué d'une activité cytostatique importante. Elle exerce une activité antitumorale notable chez l'animal greffé et elle présente un intérêt certain en thérapeutique.

Peu d'antibiotiques doués d'activité antitumorale expérimentale ont été retenus en clinique. Mais la rufocromomycine (5 278 R. P.), dont l'activité a été étudiée dans nos laboratoires en 1958, possède dans certaines indications thérapeutiques une activité intéressante [(2), (3), (6)].

La rufocromomycine a été isolée, dès 1952, à partir de cultures d'une souche de *Streptomyces rufochromogenes* (n° 662 de notre collection). Elle se présente sous la forme d'une poudre microcristalline, colorée en rouge brun, homogène à l'analyse chromatographique, soluble dans l'eau contenant 1 % de carbonate monosodique. Le spectre ultraviolet de la solution est caractérisé par les maximums d'absorption aux longueurs d'ondes suivantes :

$E_{1\,cm}^{1\,\%}$	314	764	740
λ(nm)	367	245	227

Cet antibiotique répond à la composition suivante (%) : C 59,2; H 4,65; O 24,85; N 10,45 [valeurs calculées (%) pour $C_{25}H_{22}O_8N_4$: C 59,28; H 4,38; O 25,28; N 11,06]. Il est voisin d'un autre antibiotique, la streptonigrine (7).

La rufocromomycine exerce *in vitro* une forte activité cytostatique et cytotoxique. En tubes stationnaires, les cultures de fibroblastes d'embryon de poulet sont complètement inhibées à la concentration de 0,5 à 1 μg/ml. Les cellules KB, cultivées sur lamelles, présentent des altérations cytoplasmiques et nucléaires pour des concentrations de 5 278 R. P. dans le milieu nutritif aussi faibles que 0,01 μg/ml. Le produit, diffusant dans la gélose nutritive (1), détermine dans la couche sous-jacente de cellules KB des zones circulaires d'inhibition importantes (les diamètres de ces zones sont proportionnels aux logarithmes des concentrations de 5 278 R. P.). L'examen des cellules de l'ascite d'Ehrlich, colorées par la méthode de Feulgen ou au May-Grünwald-Giemsa, nous a montré que le produit est un mitostatique; les chromosomes des cellules traitées sont épaissis, souvent déformés et brisés. Les mêmes cellules, colorées à l'acridine-orange et examinées en fluorescence, ont leur teneur en acides désoxyribonucléiques (DNA) et ribonucléiques (RNA) diminuée. Comme l'acti-

nomycine D, le 5 278 R. P. inhibe notablement l'incorporation de thymidine tritiée dans le DNA cellulaire.

Les doses qui produisent 50 % de mortalité (DL_{50}) chez les souris G. S. sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Toxicité.	DL_{50} (mg/kg). Voie s. c.	Voie i. p.	Voie p. o.	Voie i. v.
Aiguë	1 à 1,50	0,75	4,65	0,75 à 0,85
Subaiguë (5 jours de traitement)	0,75	0,12	1,30	0,40

Chez le Chien, comme chez le Lapin et la Souris, la rufocromomycine exerce une action toxique marquée sur les organes hématopoïétiques, sur la lignée séminale et sur le tube digestif. Le produit est tératogène pour l'embryon de poulet, action qui a été confirmée par d'autres ([5]),

TABLEAU II.

Tumeur.	Souris	Mode d'appréciation des résultats ([a]).	Voie de traitement ([b]).	Résultats.
Ehrlich (ascite)	G. S.	M	i. p.	+
			s. c.	—
			i. v.	—
			p. o.	—
Sarcome 180 (forme solide)	G. S.	P	s. c.	+
			i. p.	—
			i. v.	+
			p. o.	±
Adénocarcinome mammaire	R III	P	s. c.	+
			i. v.	+
			p. o.	+
Adénocarcinome mammaire spontané (TMS)	R III	P	s. c.	+
Sarcome benzopyrène	C_{57} Bl	P	s. c.	+
			p. o.	—
Sarcome méthylcholanthrène	C_{57} Bl	P	s. c.	+
Leucémie lymphoblastique	AKR	M	i. v.	—
			i. p.	—
			p. o.	—
Leucémie C_{1498}	C_{57} Bl/6	M	i. p.	—
Réticulosarcome	C_{57} Bl	P	i. p.	Rate : — ; Ganglions : +

([a]) P, pourcentage d'inhibition pondérale par rapport aux témoins. Significatif à partir de 55 % (+);
M, pourcentage de prolongation de vie par rapport aux témoins. Significatif à partir de 25 % (Ehrlich (+) et de 20 % (leucémie (+).

([b]) Traitements aux doses maximales tolérées, ne déterminant pas de perte importante de poids. Les doses journalières sont habituellement : 0,100 mg/kg s. c.; 0,100 mg/kg i. p.; 0,250 mg/kg i. v.; 0,500 mg/kg p. o.

mais nous n'avons pas noté cette activité chez la Lapine et la Souris, malgré une forte embryotoxicité. Par voie sous-cutanée, chez la Souris, le 5 278 R. P. s'est montré cancérogène (production de fibrosarcomes locaux) ([4]).

L'activité antitumorale expérimentale a été étudiée sur diverses tumeurs de la Souris. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau II.

La lecture de ce tableau montre que la rufocromomycine est active sur l'ascite d'Ehrlich, sur le sarcome 180 (indice thérapeutique [DL_{50}(0,750 mg/kg s. c.)/Dose active 50 % (0,014 mg/kg s. c.)] = 53, très favorable), sur l'adénocarcinome mammaire R III (greffé et spontané), sur le sarcome au benzopyrène, sur le sarcome au méthylcholanthrène et sur le réticulosarcome C_{57} Bl; mais elle n'est pas active sur les leucémies AKR et C_{1498}.

L'ensemble de ces propriétés, en particulier la forte activité cytostatique en relation avec l'inhibition de la synthèse des acides nucléiques, l'activité antitumorale notable jointe à un indice thérapeutique favorable, permettent d'attribuer à la rufocromomycine une des meilleures places parmi les antibiotiques étudiés en cancérologie.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) Y. Chabbert et H. Vial, *Exp. Cell. Res.*, 22, 1961, p. 264.

([2]) M. Dargent, E. Pommatau et F. Lesbros, *Semaine des Hôpitaux*, 11 (8/2), 1964, p. 481.

([3]) C. Jacquillat, M. Boiron, M. Weill, A. Mazelier et J. Bernard, *Presse Médicale*, 73, 1965, p. 2003.

([4]) R. Maral et P. Ganter, *VIIIe Congrès international du Cancer*, Abstracts of papers, Moscou, 1962, p. 486.

([5]) R. Maraud, H. Coulaud et R. Stoll, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1566.

([6]) E. Pommatau, *Rev. Lyon, Méd.*, 13, 1964, p. 357.

([7]) K. V. Rao et W. P. Cullen, *Antibiotics Annual*, 1959-1960, p. 950.

(*Laboratoires de Recherches de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, 9, quai Jules-Guesde, 94-Vitry-sur-Seine.*)

GÉNÉTIQUE BACTÉRIENNE. — *Mutagenèse induite par la proflavine chez le pneumocoque.* Note (*) de M. **Armand-Michel Sicard**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La proflavine est mutagène à l'obscurité chez le pneumocoque pour certains caractères de résistance à des antibiotiques. Elle ne l'est pas pour d'autres.

La proflavine induit de fréquentes mutations géniques chez le phage en cours de développement ([1]), mais il n'a pas été possible jusqu'à présent, à part un essai jamais confirmé ([2]) de démontrer l'effet mutagène des acridines sur les bactéries à l'abri de la lumière ([3]) ou sur les levures en phase végétative ([4]). L'acridine orange serait même antimutagène chez *E. coli* ([5]). Nous avons utilisé la proflavine chez le pneumocoque et obtenu de nombreux mutants résistants à la concentration 10^{-5} M d'aminoptérine.

A une culture de la souche standard de *Diplococcus pneumoniæ* (clone 3) en phase exponentielle de croissance dans du milieu complet ([6]), on ajoute de la proflavine (National Aniline Division 2-8-diaminoacridine, selon la nomenclature de International Union of Pure and Applied Chemistry) de telle sorte que la concentration finale soit 10^{-5} M. Cette valeur ne représente probablement pas la concentration effective, car la proflavine doit être en partie complexée avec diverses substances contenues dans le milieu utilisé. Après incubation pendant 1 h à l'obscurité, on mélange 0,1 ml de cette culture avec 10 ml de milieu gélosé complet. On laisse de nouveau incuber à l'obscurité pour permettre à d'éventuelles mutations de s'exprimer; puis on sélectionne les cellules résistantes à une concentration 10^{-5} M d'aminoptérine par addition d'une deuxième couche de gélose contenant l'antibiotique. Une expérience parallèle est réalisée en l'absence de proflavine ou bien en ajoutant la proflavine au moment de faire l'étalement sur boîte de Pétri. Le tableau indique les résultats de ces expériences. Le nombre de mutants spontanés est le même, qu'on ait ajouté la proflavine au moment de l'étalement ou qu'il n'y en ait pas du tout. Il n'y a donc pas de mutagenèse due à la trace de proflavine entraînée au moment de la dilution. Par contre, le nombre de mutants est multiplié par un facteur de 40 quand la proflavine est présente pendant l'heure de croissance.

Nous avons alors précisé les points suivants :

1° Il y a mutagenèse sans mortalité de l'ensemble de la population puisqu'on dénote une légère croissance.

2° Pour la concentration 10^{-5} M, le maximum d'effet est obtenu après 1 h de réaction.

3° Il est nécessaire de laisser exprimer le phénotype mutant au moins 1 h 30 mn, et d'autant plus longtemps que la proflavine est restée en

contact avec les cellules. Le temps minimal de 1 h 30 mn coïncide précisément avec celui nécessaire à l'expression du même phénotype acquis par transformation.

Ces trois conclusions découlent du tableau.

Effet du temps de contact et du temps d'expression du phénotype sur le nombre de mutants induits par la proflavine à la concentration 10^{-5} M.

Temps de contact (mn).	Cellules viables par millilitre.	Nombre de mutants induits. Temps d'expression du phénotype (mn). 0.	60.	90.	120.	180.
0	$4,0.10^{6}$	10	15	21	22	20
30	4,9 »	8	47	182	187	190
60	5,9 »	6	59	176	810	846
90	5,5 »	7	32	238	328	702
Témoin sans proflavine	4,0 »	8	18	23	19	22

Les nombres indiqués dans le tableau se rapportent à 0,1 ml de culture. Le phénotype est exprimé en milieu solide. On effectue la sélection pour le niveau de résistance à la concentration 10^{-5} M aminoptérine en ajoutant aux temps indiqués une deuxième couche de milieu gélosé contenant cet antibiotique.

4° On peut montrer en plus, que la proflavine n'est mutagène que si la culture est en phase exponentielle au moment où l'on commence le traitement. En début de phase stationnaire et pour la même dose de proflavine, nous n'avons ni action mutagène, ni létalité.

5° La figure montre la faible dispersion de la gamme de concentrations auxquelles la proflavine est efficace. La concentration optimale est 10^{-5} M. Au-delà de 3.10^{-5} M, bien qu'elle ne soit pas bactéricide, la proflavine n'est pas mutagène.

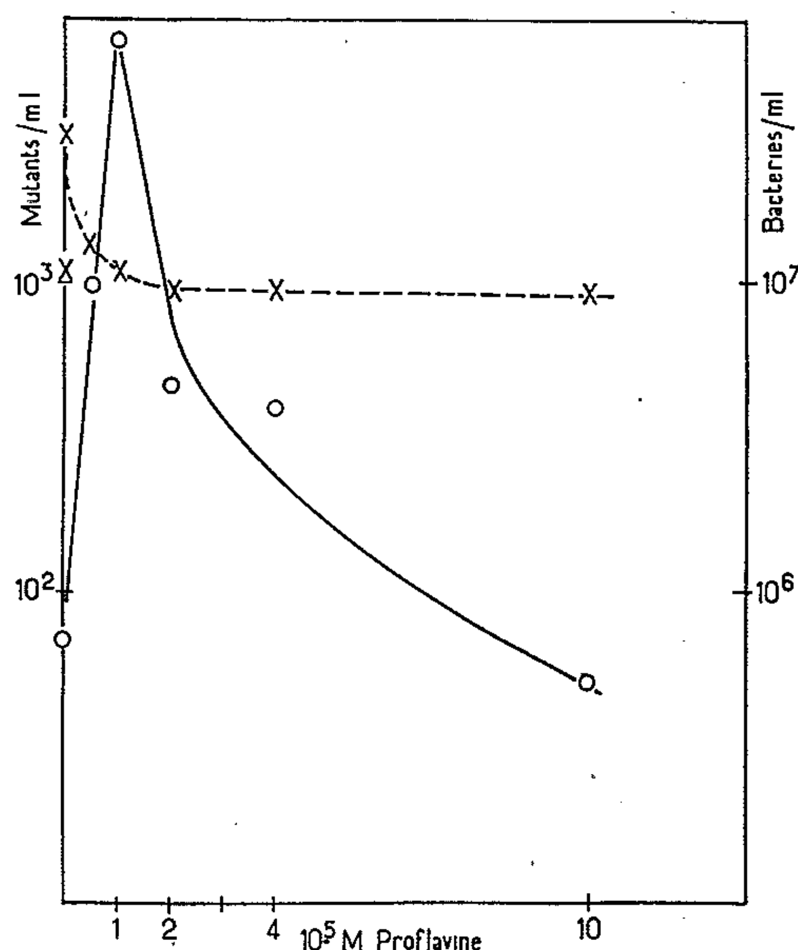
6° La proflavine est mutagène pour le caractère de résistance à 0,1 μg/ml d'érythromycine (un mutant induit par 10^{6} bactéries), mais ne semble pas l'être pour des seuils plus élevés (1 μg/ml). On sait pourtant qu'il existe au moins trois gènes physiologiquement et génétiquement distincts [(7), (8)] conférant la résistance à 1 μg/ml d'érythromycine. D'autre part, il nous a été impossible de mettre en évidence un effet mutagène de la proflavine pour les caractères de résistance à la bryamycine, à la streptomycine et à l'optoquine.

7° Nous avons mesuré l'efficacité de transformation de divers mutants induits par la proflavine pour leur résistance à l'aminoptérine (amiA-r), par rapport à un marqueur de référence str-r 41. Nous avons déjà montré (9) que les mutants ayant ce phénotype se répartissent en deux classes d'efficacité : les fortes (amiA-r/str-r 41 = 1) et les faibles (amiA-r/str-r 41 = 0,1). Parmi 15 mutants induits par la proflavine, 13 sont à faible efficacité et 2 à forte. Cette répartition est très différente de celle des mutants spontanés pour lesquels 20 appartiennent à une catégorie et 22 à l'autre (9).

La proflavine est donc mutagène. Il n'y a pas sélection de mutants préexistants car : 1° le nombre de cellules viables ne diminue pas;

2° pendant les 60 mn de traitement, la multiplication sélective des mutants ne pourrait rendre compte que d'une augmentation de résistance de quatre fois par rapport au nombre témoin obtenu sans addition de proflavine; 3° les mutants induits sont pour la plupart à faible efficacité.

Nous excluons aussi l'hypothèse selon laquelle les facteurs responsables de la sensibilité à la concentration de 0,1 μg/ml d'érythromycine et 10^{-5} M d'aminoptérine seraient portés sur des épisomes éliminés par la proflavine. S'il en est ainsi, on ne doit jamais observer de réversion vers le type sauvage. Or il y a spontanément de rares réversions de souches résistantes à l'aminoptérine qui deviennent sensibles. De plus, l'élimination



Effet de la concentration en proflavine sur la mutagenèse induite.

En abscisse, la concentration en proflavine. En ordonnée, *à droite*, le nombre de mutants par millilitre résistants à la concentration 10^{-5} M d'aminoptérine (O); *à gauche*, le nombre de cellules viables par millilitre (X), après 55 mn d'action de la proflavine à l'abri de la lumière. Le nombre de cellules viables au début de la réaction est indiqué par X̲.

d'un épisome par la proflavine porte en général sur une large fraction de la population [(10), (11)], ce qui n'est pas notre cas puisque la fréquence d'apparition de mutants la plus élevée ne dépasse pas 10^{-3}.

La mutagenèse par la proflavine sur le pneumocoque est observée en l'absence de compétence des cultures bactériennes. L'action mutagène n'est donc pas nécessairement liée à la recombinaison génétique, comme cela avait été proposé (3). Il faut cependant noter que la proflavine n'est mutagène, chez la levure, que lors de la méïose (4).

L'action mutagène préférentielle de la proflavine pour certains caractères peut s'expliquer par plusieurs hypothèses telles que : 1° les régions du génome muté seraient plus accessibles à la proflavine; 2° ces zones seraient

particulièrement riches en adénine et thymine et fixeraient donc mieux la proflavine ([12]); 3° les mutations induites par la proflavine provoqueraient un décalage dans la transcription ([13]) dont le résultat serait un phénotype mutant pour certains gènes seulement. Pour étudier le mode d'action de la proflavine, l'analyse génétique des mutants induits par cette substance s'avère nécessaire. La localisation de plusieurs de ces mutants est en cours et fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) A. Orgel et S. Brenner, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 762.
([2]) E. M. Witkin, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 12, 1947, p. 256.
([3]) L. S. Lerman, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S., 49, 1963, p. 94.
([4]) G. E. Magni, R. C. von Borstel et S. Sora, *Genetics*, 50, 1964, Abstr. 266.
([5]) R. B. Webb et H. E. Kubitschek, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 13, 1963, p. 90.
([6]) A. M. Sicard, *Genetics*, 50, 1964, p. 31.
([7]) V. N. Iyer et A. W. Ravin, *Genetics*, 47, 1962, p. 1355.
([8]) A. W. Ravin et V. N. Iyer, *Genetics*, 47, 1962, p. 1369.
([9]) H. Ephrussi-Taylor, A. M. Sicard et R. Kamen, *Genetics*, 51, 1965, p. 455.
([10]) Y. Hirota, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S., 46, 1960, p. 57.
([11]) B. Ephrussi, *Nucleo-cytoplasmic relations in micro-organisms*, Oxford, Clarendon Press, 1952.
([12]) R. K. Tubbs, W. E. Ditmars et Q. Van Winkle, *J. Mol. Biol.*, 9, 1964, p. 545.
([13]) F. H. C. Crick, F. R. S. Leslie Barnett, S. Brenner et R. J. Watts-Tobin, *Nature*, 192, 1961, p. 1227.

(Laboratoire de Génétique physiologique,
Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette, Essonne.)

IMMUNOLOGIE. — *Compétition entre stéréoisomères D et L d'antigènes synthétiques au cours de l'induction de l'hypersensibilité retardée.* Note (*) de MM. **Shlomo Ben-Efraim** et **Panayotis Liacopoulos** [1], transmise par M. Bernard Halpern.

L'induction de l'état d'hypersensibilité du type retardé envers un antigène synthétique peut être inhibée si, dans l'émulsion immunisante, un autre antigène synthétique est présent, à une concentration élevée. Le stéréoisomère *D*, qui n'est pas immunogène, peut également inhiber l'immunisation envers son isomère *L*. Par contre, la présence dans l'émulsion immunisante d'un polymère *L* non antigénique pour le Cobaye, ne produit aucune inhibition.

Des études antérieures [(2), (3), (4)] ont montré qu'il est possible d'inhiber les réponses immunologiques envers un antigène protéinique par l'administration prolongée, et à des doses élevées, d'une autre protéine de spécificité immunologique différente.

Plus récemment, on a pu démontrer (5) qu'une inhibition similaire peut être obtenue lorsque les deux antigènes sont administrés simultanément dans le même mélange d'adjuvants de Freund. Cette compétition entre antigènes, au cours de l'immunisation, se produit également entre des déterminants antigéniques synthétiques attachés sur la même molécule d'une protéine non antigénique par elle-même (6).

Le phénomène de compétition des antigènes semble ainsi bien établi actuellement. En revanche, il n'est pas prouvé que la substance qui entre en compétition avec un antigène doive obligatoirement être elle-même douée de propriétés antigéniques. De même, on ne sait pas sur quelle phase du processus d'immunisation s'exerce la compétition des antigènes. L'objet de ce travail est de préciser nos connaissances sur ces questions.

Technique. — Les expériences ont été effectuées chez des cobayes adultes de la souche histocompatible 2 (7). Les substances synthétiques utilisées ont été les suivantes :

1° Poly-*L*-lysine conjuguée avec du dinitrophényl (DNP-PLL).

2° Stéréoisomère *L* d'un polypeptide synthétique contenant tyrosine, acide glutamique et lysine dans les proportions molaires 6 : 55 : 39 (appelé 252-*L*-TGL) (8).

3° Stéréoisomère *D* du même polypeptide contenant la même proportion d'acides aminés (6 T : 55 G : 39 L) et appelé 251-*D*-TGL (8).

4° Polypeptide synthétique contenant tyrosine, alanine et lysine dans les proportions molaires 1,7 : 24,7 : 1 et appelé 33 T-A--L [(9), (10)].

Un essai préalable a montré que pour les cobayes de la souche 2, les produits DNP-PLL et 252-*L*-TGL sont antigéniques alors que les produits 251-*D*-TGL et 33 T-A- -L sont dépourvus d'antigénicité (11).

TABLEAU I.

Effet de la compétition entre antigènes synthétiques sur l'état d'hypersensibilité retardée.

Groupe n°	Doses (µg/animal) de substance injectée.	Réactions cutanées retardées. Produit injecté (***).	Nombre de cobayes. Total.	Positifs (*).	Diamètre moyen (mm).
1......	DNP-PPL (10 µg)	DNP-PLL	5	5	11,3
2......	DNP-PLL (1 »)	DNP-PLL	10	8	4,0
3......	252-*L*-TGL (100 »)	252-*L*-TGL	11	11	14,5
4......	252-*L*-TGL (10 »)	252-*L*-TGL	10	10	9,0
5......	252-*L*-TGL (1 »)	252-*L*-TGL	5	0	0
6......	251-*D*-TGL (600 »)	251-*D*-TGL	5	0	0
7......	33 T-A--L (600 »)	33 T-A--L	5	0	0
8......	DNP-PLL (600 µg) + 252-*L*-TGL (10 µg)	DNP-PLL	5	5	13,9
		252-*L*-TGL	5	1	1,4
9......	DNP-PLL (10 ») + 252-*L*-TGL (600 »)	DNP-PLL	5	4	4,4
		252-*L*-TGL	5	4	10,0
10......	251-*D*-TGL (600 ») + 252-*L*-TGL (10 »)	251-*D*-TGL	5	0	0
		252-*L*-TGL	5	0	0
11......	251-*D*-TGL (600 ») + 252-*L*-TGL (100 »)	251-*D*-TGL	5	0	0
		252-*L*-TGL	5	5	10,4
12......	251-*D*-TGL (600 ») + DNP-PLL (10 »)	251-*D*-TGL	5	0	0
		DNP-PLL	5	5	11,4
13......	33 T-A--L (600 ») + 252-*L*-TGL (10 »)	33 T-A--L	4	0	0
		252-*L*-TGL	4	4	14,2
14 (**)...	....	DNP-PLL	5	0	0
		252-*L*-TGL	5	0	0

(*) Diamètre de plus de 5 mm.
(**) L'émulsion injectée ne contient que des adjuvants de Freund.
(***) DNP-PLL : 10 µg/0,1 ml; 252-*L*-TGL ou 251-*D*-TGL et 33 T-A--L : 50 µg/0,1 ml.

L'immunisation des animaux a été effectuée par injection dans le coussinet des pattes postérieures de 0,4 ml d'une émulsion, faite à parties égales d'adjuvants complets de Freund et d'une solution physiologique contenant un ou deux produits, en quantités variées (tableau I).

L'état d'hypersensibilité a été exploré par l'injection intradermique des mêmes antigènes, à des doses indiquées dans le tableau I, et l'importance des réactions cutanées a été mesurée 3, 6, 24 et 48 h après, et exprimée en millimètres du diamètre moyen. Toutes les réactions ont été du type retardé, c'est-à-dire négatives aux 3e et 6e heures et positives aux 24e et 48e heures après l'injection déclenchante.

Résultats. — Dans le tableau I ont été représentés les résultats de ces expériences. Les nombres, portés dans la première partie de ce tableau (groupes 1 à 7), précisent le pouvoir immunogène des produits étudiés. Il apparaît que les produits DNP-PLL et 252-*L*-TGL sont des antigènes puissants puisque l'injection de 10 µg de chacun d'eux, mélangés

avec des adjuvants de Freund, produit, en 10 jours, un état d'hypersensibilité retardée aisément mesurable. Par contre, les produits 251-*D*-TGL et 33 T-A--L, injectés même à la dose de 600 μg, n'ont provoqué, chez aucun des 10 animaux injectés, de réactions cutanées.

Dans la deuxième partie du tableau I (groupes 8 à 13) sont rapportés les résultats obtenus au cours des expériences où nous avons inclus, dans le mélange immunisant, soit les deux antigènes mentionnés plus haut, soit un antigène et un produit non immunogène, dans des proportions variées. Ces expériences montrent les faits suivants :

1° Lorsqu'une quantité élevée de l'antigène DNP-PLL est mélangée avec une dose sensibilisante de l'antigène 252-*L*-TGL, le développement de l'hypersensibilité retardée envers ce dernier est presque entièrement aboli (groupe 8).

2° Lorsqu'une quantité élevée de 252-*L*-TGL est mélangée avec du DNP-PLL, l'hypersensibilité retardée envers l'un et l'autre de ces antigènes n'est que partiellement inhibée (groupe 9).

3° Lorsqu'une quantité élevée du produit non immunogène 251-*D*-TGL est mélangée avec la dose minimale immunisante (10 μg) de 252-*L*-TGL, le développement de l'hypersensibilité envers ce dernier est entièrement inhibé (groupe 10); celle-ci est encore partiellement inhibée si la dose immunisante de 252-*L*-TGL est plus élevée (100 μg) (groupe 11). Lorsque ce même produit est mélangé avec du DNP-PLL (10 μg), le développement de l'hypersensibilité envers ce dernier n'est pas affecté (groupe 12).

4° Lorsqu'une quantité élevée du produit 33 T-A--L, qui n'est pas antigénique, est mélangée avec 10 μg de l'antigène 252-L-TGL, le développement de l'hypersensibilité retardée envers ce dernier produit non seulement n'est pas affecté (groupe 13) mais semble être stimulé puisque ces cobayes réagissent comme les animaux du groupe 3, qui ont été immunisés avec 100 μg de 252-*L*-TGL.

Nous avons vérifié que les témoins, ayant reçu des adjuvants de Freund seuls, n'ont réagi à aucun des antigènes mentionnés (groupe 14).

Discussion. — Les résultats présentés dans cette Note montrent qu'à l'instar des antigènes protéiniques précédemment étudiés [(1) à (4)], les antigènes synthétiques se concurrencent lorsqu'ils parviennent simultanément aux cellules compétentes. Il est à noter, à cet égard, que le DNP-PLL, qui s'est avéré posséder une antigénicité plus puissante que le 252-*L*-TGL (*cf.* groupes 1 et 4 et 2 et 5 du tableau I), inhibe presque entièrement la sensibilisation à ce dernier (groupe 8), tandis que, si l'on inverse les quantités respectives injectées (groupe 9), l'inhibition du DNP-PLL n'est que partielle.

Les résultats obtenus avec les produits 251-*D*-TGL et 33 T-A--L sont d'un intérêt particulier. Ces deux produits, lorsqu'ils sont injectés seuls (groupes 6 et 7), ne déterminent pas d'état de sensibilisation et ne peuvent pas ainsi être considérés comme immunogènes. Or, le

D-stéréoisomère 251-*D*-TGL, injecté avec son isomère *L* (groupe 10) inhibe entièrement l'immunisation envers ce dernier antigène. Ce fait suggère que les cellules compétentes reconnaissent, comme antigènes, les deux stéréoisomères. Il est en effet connu actuellement que, lorsque des oligopeptides, constitués par des stéréoisomères *D*, sont attachés à une molécule de protéine non antigénique par elle-même, peuvent stimuler les cellules compétentes, c'est-à-dire peuvent être reconnus par elles comme substances étrangères (antigènes), et provoquer la formation d'anticorps spécifiques qui ne réagissent pas avec les isomères *L* de ces oligopeptides [([12]), ([13])]. Par contre, si l'antigène entier est constitué par des acides aminés *D*, il n'y a pas de formation d'anticorps ni de développement d'hypersensibilité retardée (groupe 6). Le processus d'immunisation se trouve sans doute bloqué dans une phase ultérieure à la reconnaissance des antigènes.

Il n'en est pas de même dans le cas du produit 33 T-A--L. Cette substance n'est pas antigénique chez le Cobaye de la souche 2 pour des raisons génétiques, tout en étant un bon antigène chez le Lapin ([8]). Nos expériences montrent que, si une quantité élevée de 33 T-A--L est mélangée avec une dose minimale immunisante de l'antigène 252-*L*-TGL, l'immunisation des animaux envers ce dernier n'est pas affectée, sinon augmentée (groupe 13).

On pourrait ainsi déduire, d'après les résultats rapportés, que la compétition des antigènes, au cours de l'immunisation, ne s'exerce qu'entre substances qui sont reconnues comme antigènes par l'organisme receveur, et que cette compétition a lieu durant la phase de reconnaissance des antigènes par les cellules compétentes ([14]).

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de M. J. Cunningham.

(2) P. Liacopoulos, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 751.

(3) P. Liacopoulos et T. Neveu, *Immunology*, 7, 1964, p. 26.

(4) P. Liacopoulos; T. Neveu, G. Biozzi et B. N. Halpern, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 26.

(5) T. Neveu, *Ann. Inst. Pasteur*, 107, 1964, p. 320.

(6) J. Schechter, *Biochim. Biophys. Acta*, 104, 1965, p. 303.

(7) Animaux du National Institute of Allergy and Infectious Diseases. Bethesda, Maryland.

(8) F. Borek, Y. Stupp et M. Sela, *Biochem. J.*, 1965 (sous presse).

(9) M. Sela, S. Fuchs et R. Arnon, *Biochem. J.*, 85, 1962, p. 223.

(10) Les produits synthétiques utilisés nous ont été remis gracieusement par le Professeur M. Sela, de l'Institut Weizmann, Rehovoth, Israël.

(11) S. Ben-Efraim, Résultats non publiés.

(12) J. Schechter, S. Bauminger et M. Sela, *Biochim. Biophys. Acta*, 93, 1964, p. 686.

(13) P. H. Maurer, *Progr. Allergy*, 8, 1964, p. 1.

(14) Ce travail a été réalisé au Laboratory of Immunology, Section of Allergy and Hypersensitibity, National Institute of Health, Bethesda, Maryland.

(*Institut de Recherches biologiques d'Israël, Ness-Ziona, Israël*
et *Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'I.N.S.E.R.M.*
et de l'Association Claude Bernard, Hôpital Broussais, 96, *rue Didot, Paris*, 14e.)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 18 octobre 1965.)

Note présentée le même jour, de MM. *Raymond-Hamet* et *Robert Goutarel*, L'*Alchornea floribunda* Mueller Arg. doit-il à la yohimbine ses effets excitants chez l'Homme :

Page 3223, 12[e] ligne, *au lieu de* bases azotées basiques, *lire* bases azotées.

CANCÉROLOGIE. — *Transmission* in vitro *d'un antigène spécifique par association de cellules tumorales de Rat induites par le virus du sarcome de Rous à des cellules normales de Poulet.* Note (*) de Mlle **Angélica Teyssié**, Mme **Lilly Rothschild** et M. **Henri Febvre**, présentée par M. Robert Debré (1).

Les cellules tumorales obtenues par greffe de cellules embryonnaires de rat transformées *in vitro* par le virus du sarcome de Rous peuvent transmettre à des cellules embryonnaires normales de poulet un antigène caractéristique, détectable par immunofluorescence.

Les cellules de mammifère transformées par le virus du sarcome de Rous (VSR) contiennent un antigène cytoplasmique qui peut être mis en évidence par la technique de l'immunofluorescence [(2), (3)]. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi sur les cellules tumorales de rat (CTR) et sur les cellules humaines transformées sous l'action du VSR et greffées au raton (4). En outre, en associant des cellules tumorales de rat clonées et irradiées à des cellules embryonnaires de poulet, nous avons observé une fluorescence cytoplasmique non seulement dans les cellules de rat, mais aussi dans les fibroblastes de poulet.

Les cellules normales de poulet proviennent d'embryons de poulet de 9 jours, de souche K 813, trypsinisés séparément. Les cellules sont mises en culture et congelées dans l'azote liquide (5). Un lot de cellules est conservé en culture pour vérifier la sensibilité au VSR et l'absence du « RIF », virus interférant du groupe des leucémies aviaires. Lorsque les tests sont achevés, les cellules sont décongelées et mises en culture; elles forment des couches monocellulaires de type fibroblastique.

Les cellules tumorales de rat (CTR) employées proviennent de cinq lignées différentes, isolées à partir de tumeurs provoquées chez le nouveau-né par la greffe de cellules de rat cancérisées *in vitro* par le VSR (6). L'une de ces lignées de cellules (CTR_3) a été clonée par la méthode des dilutions : elle a un aspect monomorphe de cellules polygonales (*fig.* 1, *Pl.* I).

Les antisérums ont été obtenus à partir de deux lots de sérum de dindons inoculés au 3e jour après la naissance (7) avec $2,5.10^4$ PFU/ml de VSR, lot ICB_7.

Le pouvoir neutralisant des deux lots de sérums de dindons a été éprouvé sur la membrane chorioallantoïde et sur couche monocellulaire de fibroblastes de poulet (8). Les anticorps ont été marqués selon la technique de Coons (9).

Les γ-globulines ont été fractionnées par le sulfate d'ammonium à 50 % de saturation à 4°C (10) marquées à l'isothiocyanate de fluorescéine (11),

purifiées sur colonne de cellulose DEAE, absorbées sur poudre d'organe de poulet à 4°C pendant 12 h et filtrées sur millipore après centrifugation à 6 000 t/mn. Deux lots de sérums de dindes du même âge ont servi à préparer un sérum conjugué témoin.

Les cellules fibroblastiques de poulet infectées par le VSR présentent une fluorescence spécifique lorsqu'elles sont mises en contact avec l'antisérum conjugué ([12]). Cette fluorescence est localisée dans le cytoplasme et sur la membrane cellulaire, lieu de formation des particules de virus complet ([13]).

Nous avons constaté que les cellules tumorales de rat (CTR) présentent également cette fluorescence cytoplasmique, mais plus diffuse, moins marquée au niveau de la membrane cellulaire, plus nette autour du noyau (*fig.* 2 *a* et 2 *b*, *Pl.* I).

Pour étudier l'action des cellules tumorales de rat nous les avons associées à des cellules de poulet cultivées en couche monocellulaire : nous observons la formation de foyers dont le nombre (22,5 %) est proportionnel au nombre de cellules tumorales associées (*fig.* 3, *Pl.* II).

En examinant ces associations après couplage avec l'antisérum conjugué, nous nous sommes aperçus que les cellules fibroblastiques de poulet voisines des foyers de cellules de rat présentaient elles aussi une fluorescence cytoplasmique caractéristique.

Cependant, il est parfois difficile de distinguer, à leur seule morphologie, les cellules de rat des cellules de poulet dans les foyers tumoraux. Il arrive en effet que ces foyers présentent une proportion non négligeable de cellules fibroblastiques et de cellules géantes multinucléées semblables aux cellules de poulet infectées par le VSR. C'est pourquoi, nous avons cloné les cellules CTR. Le clone CTR_3 contient uniquement des cellules polygonales. Celles-ci peuvent être ainsi très facilement reconnues des cellules fibroblastiques de poulet.

En outre, les cellules tumorales se développent rapidement au détriment des cellules fibroblastiques de poulet. Nous les avons donc irradiées avant de les associer ([14]). Dans ces conditions, les cellules de rat ne se multiplient

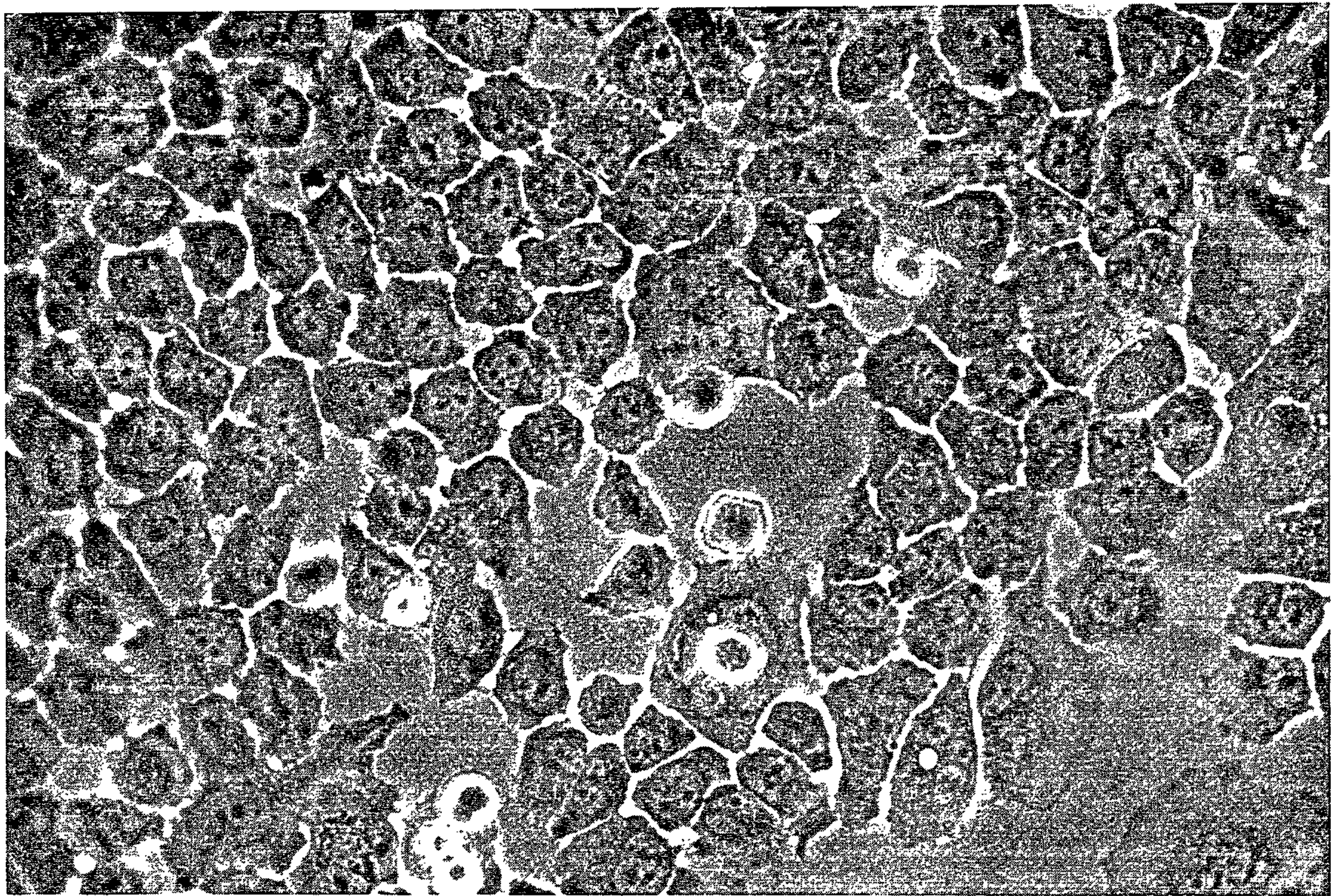
EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Cellules tumorales de rat induites par le virus du sarcome de Rous clonées (CTR_3). Contraste de phase : 320 x.

Fig. 2 *a*. — Fibroblastes de poulet infectés par le virus du sarcome de Rous. Au bout de 2 jours d'infection on note avec l'antisérum conjugué de dindon, une fluorescence du cytoplasme et de la membrane cellulaire. Fond noir : 960 x.

Fig. 2 *b*. — Cellules tumorales de rat mises en contact avec le même antisérum de dindon. On note la fluorescence cytoplasmique diffuse périnucléaire. Fond noir : 960 x.



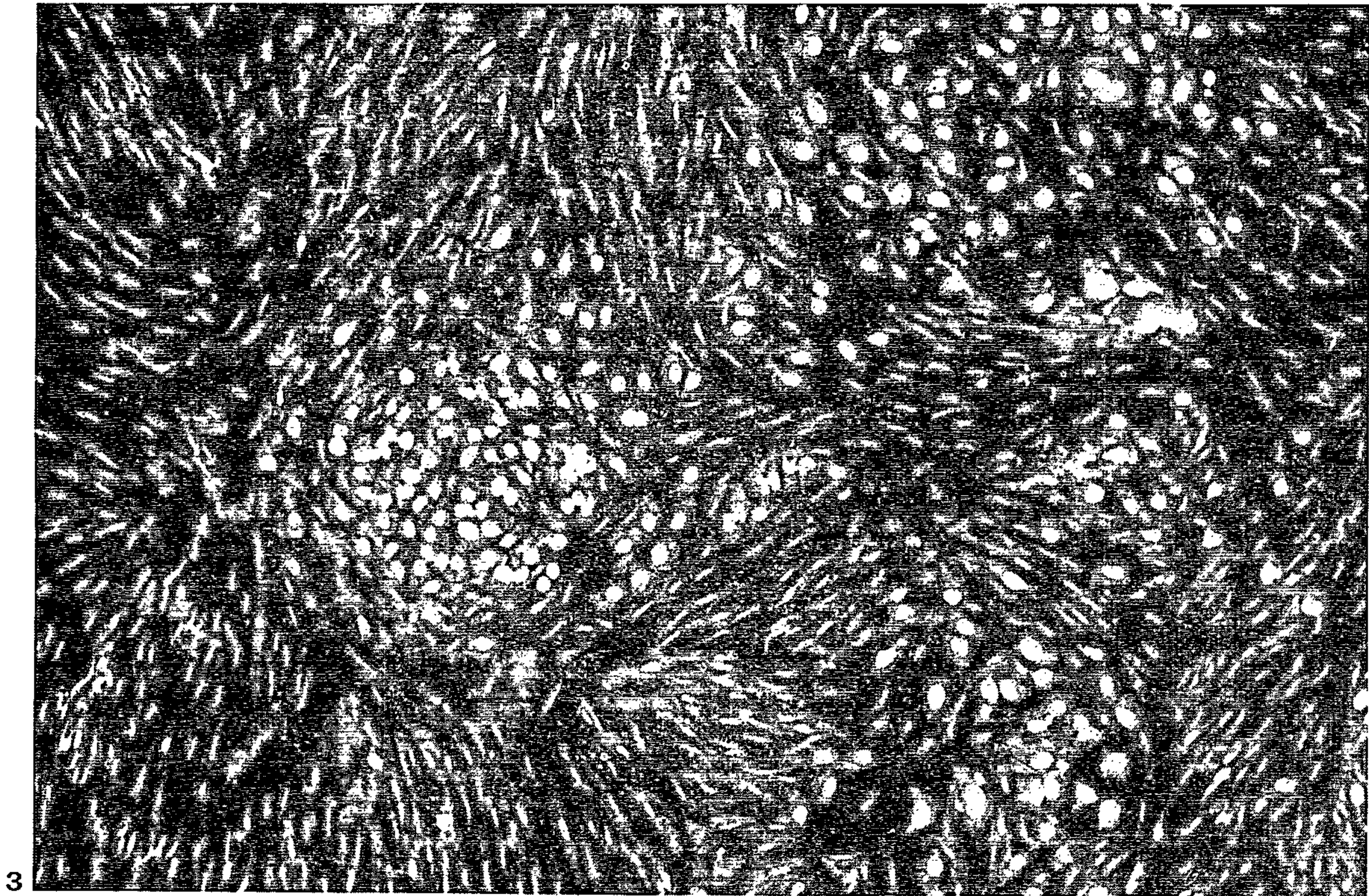
1



2 *a*



2 *b*



3



4

Planche II.

Fig. 3. — Foyers de cellules tumorales de rat CTR se développant sur une couche monocellulaire de fibroblastes de poulet. Acridine orange. Fond noir : 200 x.

Fig. 4. — Association de cellules de tumeur de rat CTR irradiées aux rayons X (4 000 r) avec des fibroblastes de poulet. Au bout de 5 jours d'association, on distingue des fibroblastes de poulet intensément fluorescents. Fond noir : 960 x.

plus. En effet, le nombre de foyers de cellules tumorales diminue avec la dose de rayons X employée, si bien qu'entre 2 000 et 5 000 r ils tendent à disparaître.

Les cellules de rat irradiées avec ces doses de rayons sont néanmoins capables de transmettre leur antigène aux cellules de poulet. Celles-ci présentent une fluorescence nette; elles sont souvent plus nombreuses à l'endroit où une cellule CTR a été déposée (*fig.* 4, *Pl.* II) sans cependant former de « foyers » typiques.

Ces associations cellulaires porteuses de l'antigène fluorescent ne contiennent pas de virus infectieux pour le poulet : les cellules et le milieu de culture ne provoquent pas de pocks sur la membrane chorioallantoïde, ni de foyers en culture monocellulaire. Inoculées au poussin nouveau-né, elles ne greffent pas et ne donnent pas de tumeurs.

Ces expériences démontrent le passage d'un antigène caractéristique des cellules de tumeurs de *rat* aux cellules de *poulet.* Cette transmission se fait d'abord par contact cellulaire. En effet, le milieu de culture des cellules CTR est dépourvu de toute activité. Nous pouvons exclure d'autre part un transfert d'antigène de rat aux cellules de poulet parce que le contrôle effectué avec un sérum anti-rat conjugué ne donne pas de fluorescence dans les cellules de poulet. Par contre, le milieu de culture acellulaire des associations CTR-fibroblastes de poulet provoque la fluorescence des cellules de poulet sensibles.

Nous pouvons en outre nous demander si cet antigène transmissible des cellules tumorales de mammifères n'est pas analogue au virus défectif du sarcome de Rous ([15]) présent dans les cellules de poulet transformées mais ne produisant pas de virus ([16]). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons associé aux cultures mixtes le virus RAV, dans le but d'obtenir le virus complet infectieux. Nos expériences n'ont pas donné jusqu'à présent le moindre indice de la synthèse d'un virus infectieux. Bien que ces résultats puissent être infirmés ultérieurement par des faits nouveaux, il est possible que notre antigène transmissible soit différent d'un simple antigène viral.

Les expériences que nous rapportons ici peuvent donc poser le problème de l'existence d'un antigène tumoral dans ces cellules, analogue à celui mis en évidence dans les tumeurs produites par les adénovirus 12 ([17]).

En effet, en immunisant des dindons avec le virus du sarcome de Rous du poulet, nous provoquons une tumeur qui ne contient pas de virus [(7), (18)]. Après la régression de cette tumeur nous trouvons dans le sérum des animaux des anticorps antivirus de Rous certes, mais aussi, très probablement, des anticorps antitumeurs. Notons du reste que le sérum antiadénovirus 12 conjugué ne donne aucune fluorescence avec nos cellules (19).

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) Avec l'aide technique de Mme Monthioux et de Mlle Ranty. Les illustrations de cet article ont été exécutées par M. Depardieu.

(2) L. Zilber et V. Shevljaghyn, *Nature*, 203, 1964, p. 194-195.

(3) L. G. Lindberg, *Acta Path. Microb. Scandinav.*, 61, 1964, p. 318-319.

(4) S. Zylberbaum et H. Febvre, *Comptes rendus*, 261, 1965 (à paraître).

(5) R. M. Dougherty, *Nature*, 193, 1962, p. 548-552.

(6) H. Febvre, L. Rothschild, J. Arnoult et F. Haguenau, *National Cancer Institute Monograph*, n° 17, 1964, p. 459-477.

(7) F. J. Rauscher et V. Groupé, *J. Nat. Cancer Inst.*, 25, 1960, p. 141-159.

(8) P. S. Sarma, R. J. Huebner et D. Armstrong, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 115, 1964, p. 481-486.

(9) A. H. Coons et M. H. Kaplan, *J. Exp. Med.*, 91, 1950, p. 1-13.

(10) A. H. Coons, *General Cytochemical Methods*, Acad. Press, 1, 1958, p. 400-4222.

(11) J. D. Marshall, W. C. Eveland et C. W. Smith, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 93, 1958, p. 898-900.

(12) P. K. Vogt et N. Luykx, *Virology*, 20, 1963, p. 75-87.

(13) F. Haguenau, H. Febvre et J. Arnoult, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1747.

(14) H. M. Temin et H. Rubin, *Virology*, 8, 1959, p. 209-222.

(15) H. Rubin et P. K. Vogt, *Virology*, 17, 1962, p. 184-194.

(16) H. M. Temin, *Virology*, 20, 1963, p. 235-245.

(17) R. J. Huebner, W. P. Rowe et L. D. Berman, *Viruses, Nucleic Acids and Cancer* (*Proc. 17th Annual Symp. on Fund. Cancer Res.*, 1963, p. 564-570).

(18) V. V. Bergs et V. Groupé, *J. Nat. Cancer Inst.*, 29, 1962, p. 723-737.

(19) Ce travail a été réalisé grâce à une bourse de la Fondation Eleanor Roosevelt et de l'Union internationale contre le Cancer.

(*Groupe de Biologie cellulaire et de Culture de Tissus de l'I.N.S.E.R.M., Service de Cytobiologie, Institut de Recherches sur le Cancer, B. P. n° 8, Villejuif, Val de Marne.*)